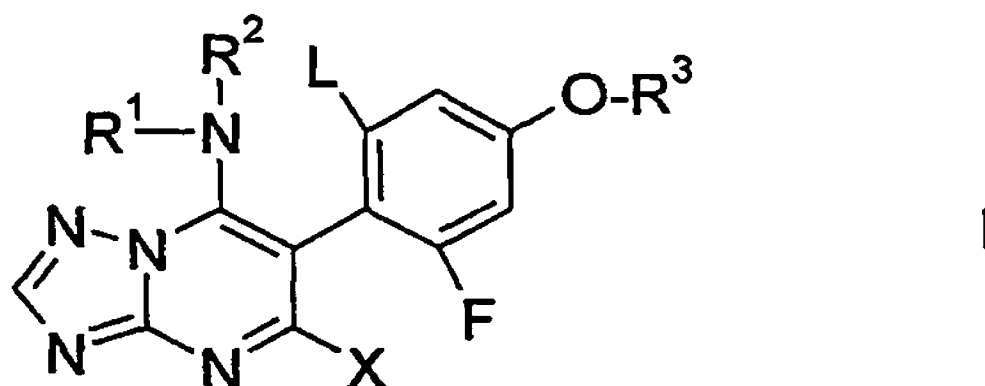


6-(2-Fluor-4-alkoxyphenyl)-triazolopyrimidine, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen sowie sie enthaltende Mittel

### Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft 6-(2-Halogen-4-alkoxyphenyl)-triazolopyrimidine der Formel I



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

**R<sup>1</sup>** C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Halogenalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Halogencycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Halogenalkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Halogencycloalkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkynyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Halogenalkynyl oder Phenyl, Naphthyl, oder ein fünf- oder sechsgliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S,

**R<sup>2</sup>** Wasserstoff oder eine der bei R<sup>1</sup> genannten Gruppen,

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> können auch zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, ein fünf- oder sechsgliedriges Heterocyclyl oder Heteroaryl bilden, welches über N gebunden ist und ein bis drei weitere Heteroatome aus der Gruppe O, N und S als Ringglied enthalten und/oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyloxy, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkenyloxy, (exo)-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylen und Oxy-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alkylenoxy tragen kann;

**R<sup>3</sup>** C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Halogenalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Halogenalkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkynyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Halogenalkynyl, Phenyl, Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, Mono- oder Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy)-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl;

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und/oder R<sup>3</sup> können eine bis vier gleiche oder verschiedene Gruppen R<sup>a</sup> tragen:

**R<sup>a</sup>** Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxycarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylamino, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Halogenalkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyloxy, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkynyl,

## 2

5 C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Halogenalkinyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyloxy, Oxy-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alkylenoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkenyl, Phenyl, Naphthyl, fünf- oder sechsgliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S, wobei diese aliphatischen, ali-

5 cyclischen oder aromatischen Gruppen ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein können;

L Wasserstoff, Fluor oder Chlor;

10 X Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkoxy oder C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkenyloxy.

15 Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen, sie enthaltende Mittel sowie ihre Verwendung zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen.

20 5-Halogen-6-(2-Halogen-4-alkoxyphenyl)-triazolopyrimidine sind aus WO 99/48893 allgemein bekannt. 5-Cyano- und 5-Alkoxy-triazolopyrimidine sind in WO 02/083677 offenbart. Triazolopyrimidine mit optisch aktiven Aminosubstituenten in 7-Position werden in WO 02/38565 allgemein vorgeschlagen.

Die in den vorgenannten Schriften beschriebenen Verbindungen sind zur Bekämpfung von Schadpilzen geeignet.

25 Ihre Wirkung ist jedoch nicht immer in jeder Hinsicht völlig zufriedenstellend. Davon ausgehend liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, Verbindungen mit verbesserter Wirkung und/oder verbreitertem Wirkungsspektrum bereitzustellen.

30 Demgemäss wurden die eingangs definierten Verbindungen gefunden. Desweiteren wurde ein Verfahren zu ihrer Herstellung, sie enthaltende Mittel sowie Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen unter Verwendung der Verbindungen I gefunden.

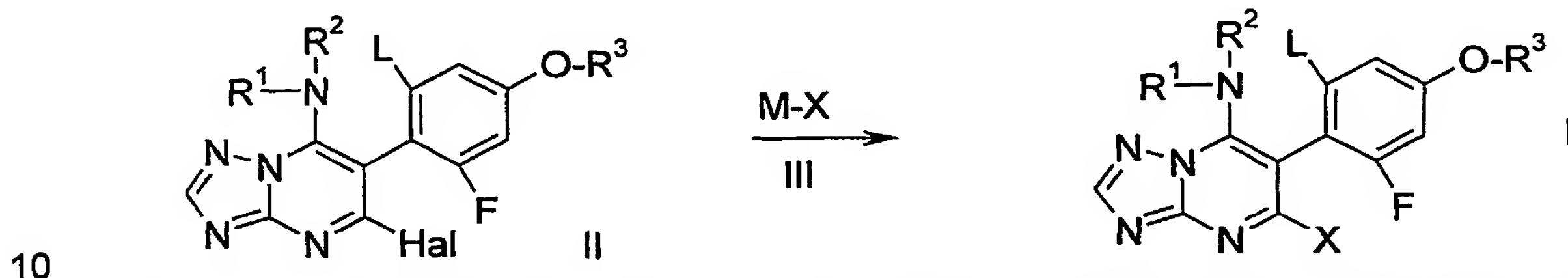
35 Die erfindungsgemäßen Verbindungen unterscheiden sich von den in der vorgenannten Schrift beschriebenen durch die Substitution in der 5-Position des Triazolopyrimidin-Gerüsts.

Die Verbindungen der Formel I weisen eine gegenüber den bekannten Verbindungen erhöhte Wirksamkeit, bzw. ein verbreitertes Wirkungsspektrum gegen Schadpilze auf.

## 3

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auf verschiedenen Wegen erhalten werden. Vorteilhaft werden sie ausgehend von den aus WO 99/48893 bekannten 5-Halogen-6-(2-Halogen-4-alkoxyphenyl)-triazolopyrimidinen der Formel II durch Umsetzung mit Verbindungen M-X (Formel III) erhalten. Verbindungen III stellen je nach der Bedeutung der einzuführenden Gruppe X ein anorganisches Cyanid oder ein Alko-

5 xylat dar. Die Umsetzung erfolgt vorteilhaft in Anwesenheit eines inerten Lösungsmittels. Das Kation M in Formel III hat geringe Bedeutung; aus praktischen Gründen sind üblicherweise Ammonium-, Tetraalkylammonium- oder Alkali- oder Erdalkalimetallsalze bevorzugt.



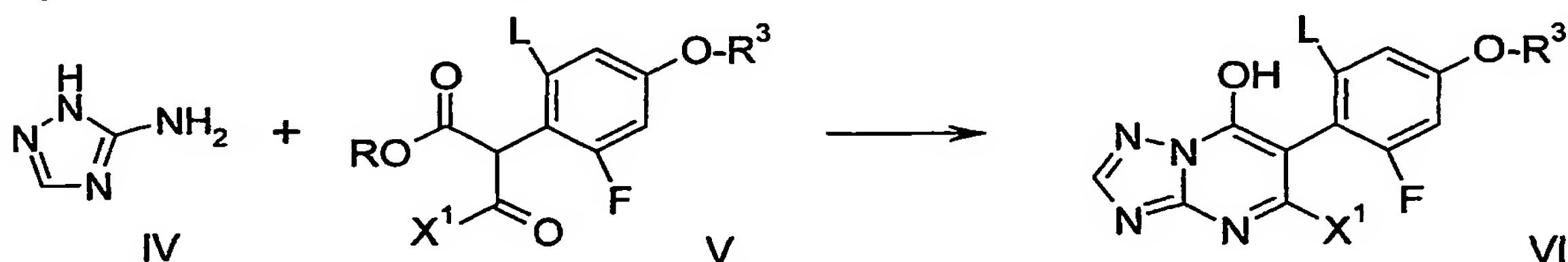
Üblicherweise liegt die Reaktionstemperatur bei 0 bis 120°C, bevorzugt bei 10 bis 40°C [vgl. J. Heterocycl. Chem., Bd.12, S. 861-863 (1975)].

15 Sofern R<sup>2</sup> Wasserstoff bedeutet, wird vorteilhaft vor Umsetzung mit III eine abspaltbare Schutzgruppe eingeführt [vgl. Greene, Protective Groups in Organic Chemistry, J. Wiley & Sons, (1981)].

20 Geeignete Lösungsmittel umfassen Ether, wie Dioxan, Diethylether und, bevorzugt Tetrahydrofuran, Alkohole, wie Methanol oder Ethanol, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol oder Acetonitril.

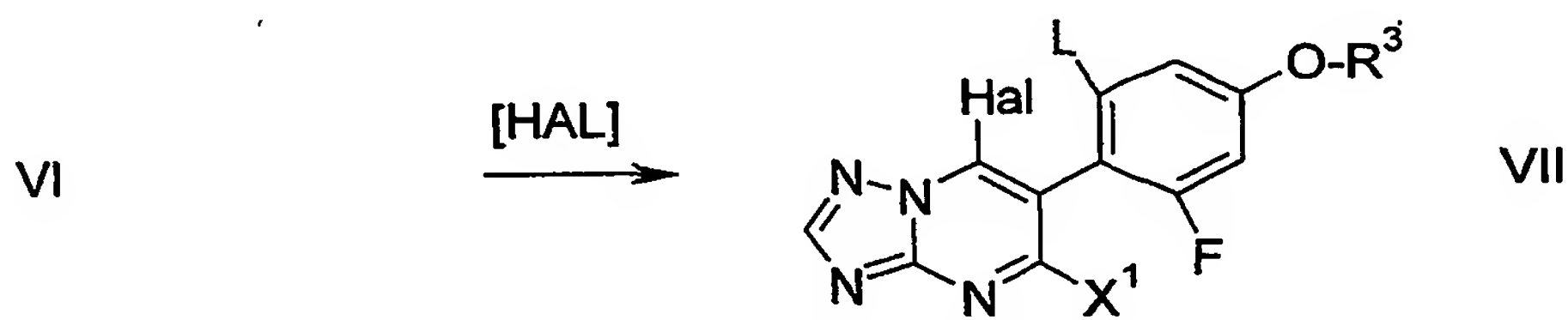
25 Die Reaktionsgemische werden in üblicher Weise aufgearbeitet, z.B. durch Mischen mit Wasser, Trennung der Phasen und gegebenenfalls chromatographische Reinigung der Rohprodukte. Die Zwischen- und Endprodukte fallen z.T. in Form farbloser oder schwach bräunlicher, zäher Öle an, die unter vermindertem Druck und bei mäßig erhöhter Temperatur von flüchtigen Anteilen befreit oder gereinigt werden. Sofern die Zwischen- und Endprodukte als Feststoffe erhalten werden, kann die Reinigung auch durch Umkristallisieren oder Digerieren erfolgen.

30 Verbindungen der Formel I, in denen X für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl steht, können vorteilhaft durch folgenden Syntheseweg erhalten werden:

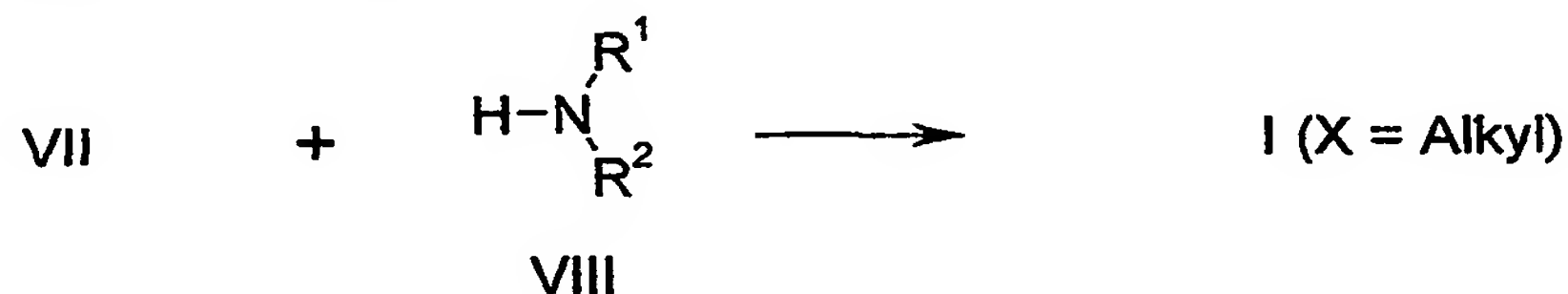


Ausgehend von 2-Aminotriazol IV und Ketoestern V werden die 5-Alkyl-7-hydroxy-6-phenyltriazaolopyrimidine VI erhalten. In Formeln V und VI steht  $X^1$  für  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl. Durch Verwendung der leicht zugänglichen 2-Phenylacetessigestern (V mit  $X^1 = CH_3$ ) werden die 5-Methyl-7-hydroxy-6-phenyltriazaolopyrimidine erhalten, die einen bevorzugten Gegenstand der Erfindung darstellen [vgl. Chem. Pharm. Bull., 9, 801, (1961)]. 2-Aminotriazol IV ist kommerziell erhältlich. Die Herstellung der Ausgangsverbindungen V erfolgt vorteilhaft unter den aus EP-A 10 02 788 beschriebenen Bedingungen.

Die so erhaltenen 5-Alkyl-7-hydroxy-6-phenyltriazaolopyrimidine werden mit Halogenierungsmitteln [HAL] unter den aus WO-A 94/20501 bekannten Bedingungen in die Halogenpyrimidine der Formel VII überführt, in der Hal ein Halogenatom, bevorzugt ein Brom oder ein Chloratom, insbesondere ein Chloratom bedeutet. Als Halogenierungsmittel [HAL] wird vorteilhaft ein Chlorierungs- oder Bromierungsmittel wie Phosphoroxobromid, Phosphoroxychlorid, Thionylchlorid, Thionylbromid oder Sulfurylchlorid eingesetzt.



Diese Umsetzung wird üblicherweise bei  $0^\circ\text{C}$  bis  $150^\circ\text{C}$ , bevorzugt bei  $80^\circ\text{C}$  bis  $125^\circ\text{C}$ , durchgeführt [vgl. EP-A 770 615].



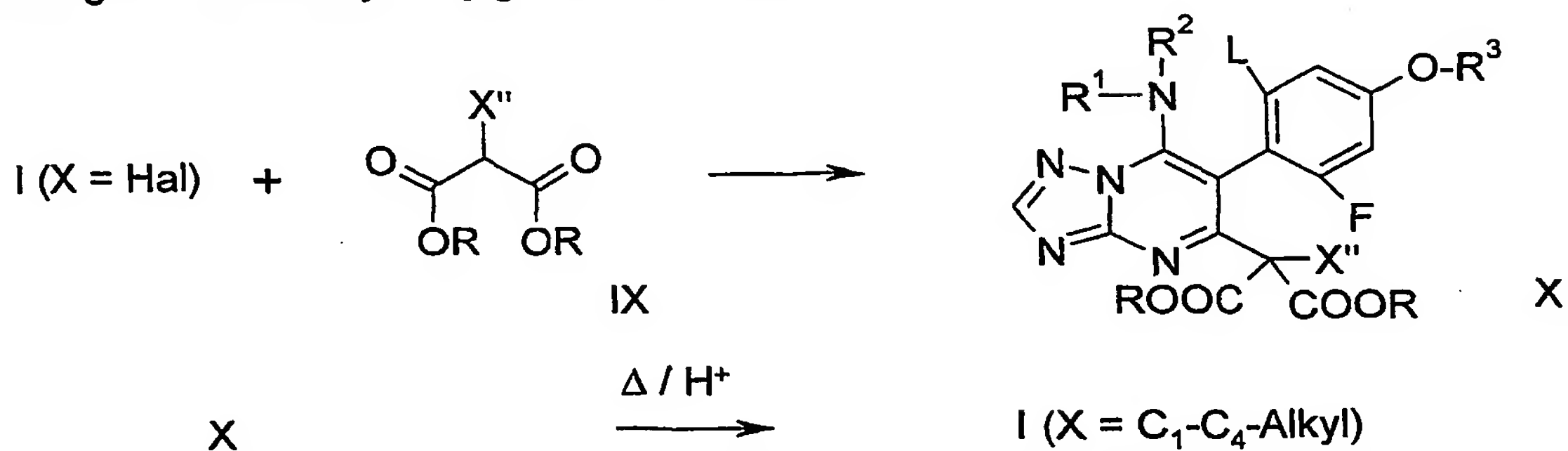
Die Umsetzung von VII mit Aminen VIII, wobei  $R^1$  und  $R^2$  wie in Formel I definiert sind, wird vorteilhaft bei  $0^\circ\text{C}$  bis  $70^\circ\text{C}$ , bevorzugt  $10^\circ\text{C}$  bis  $35^\circ\text{C}$  durchgeführt, vorzugsweise in Anwesenheit eines inerten Lösungsmittels, wie Ether, z. B. Dioxan, Diethylether oder insbesondere Tetrahydrofuran, halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Toluol [vgl. WO-A 98/46608].

Die Verwendung einer Base, wie tertiäre Amine, beispielsweise Triethylamin oder anorganische Amine, wie Kaliumcarbonat ist bevorzugt; auch überschüssiges Amin der Formel VIII kann als Base dienen.

Verbindungen der Formel I, in der X  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl bedeutet, können alternativ auch aus Verbindungen I, in der X Halogen, insbesondere Chlor, bedeutet und Malonaten der Formel IX hergestellt werden. In Formel IX bedeuten  $X''$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_3$ -Alkyl

## 5

und R C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl. Sie werden zu Verbindungen der Formel X umgesetzt und zu Verbindungen I decarboxyliert [vgl. US 5 994 360].



- 5 Die Malonate IX sind in der Literatur bekannt [J. Am. Chem. Soc., Bd. 64, 2714 (1942); J. Org. Chem., Bd. 39, 2172 (1974); Helv. Chim. Acta, Bd. 61, 1565 (1978)] oder können gemäß der zitierten Literatur hergestellt werden.

- 10 Die anschließende Verseifung des Esters X erfolgt unter allgemein üblichen Bedingungen, in Abhängigkeit der verschiedenen Strukturelemente kann die alkalische oder die saure Verseifung der Verbindungen X vorteilhaft sein. Unter den Bedingungen der Esterverseifung kann die Decarboxylierung zu I bereits ganz oder teilweise erfolgen.

- 15 Die Decarboxylierung erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 20°C bis 180°C, vorzugsweise 50°C bis 120°C, in einem inerten Lösungsmittel, gegebenenfalls in Gegenwart einer Säure.

- 20 Geeignete Säuren sind Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, p-Toluolsulfonsäure. Geeignete Lösungsmittel sind Wasser, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Cyclohexan und Petrolether, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, o-, m- und p-Xylol, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform und Chlorbenzol, Ether wie Diethylether, Diisopropylether, tert.-Butylmethylether, Dioxan, Anisol und Tetrahydrofuran, Nitrile wie Acetonitril und Propionitril, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Diethylketon und tert.-Butyl-
- 25 methylethylketon, Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol und tert.-Butanol, sowie Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid und Dimethylacetamid, besonders bevorzugt wird die Reaktion in Salzsäure oder Essigsäure durchgeführt. Es können auch Gemische der genannten Lösungsmittel verwendet werden.

- 30 Verbindungen der Formel I, in denen X für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl steht, können auch durch Kupplung von 5-Halogentriazolopyrimidinen der Formel I, in der X Halogen bedeutet, mit metallorganischen Reagenzien der Formel XI erhalten werden. In einer Ausführungsform dieses Verfahrens erfolgt die Umsetzung unter Übergangsmetallkatalyse, wie Ni- oder Pd-Katalyse.



6



In Formel XI steht M für ein Metallion der Wertigkeit Y, wie beispielsweise B, Zn oder Sn und X'' für C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl. Diese Reaktion kann beispielsweise analog folgender Methoden durchgeführt werden: J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1 187 (1994), ebenda 1, 2345 (1996); WO-A 99/41255; Aust. J. Chem., Bd. 43, 733 (1990); J. Org. Chem., Bd. 43, 358 (1978); J. Chem. Soc. Chem. Commun. 866 (1979); Tetrahedron Lett., Bd. 34, 8267 (1993); ebenda, Bd. 33, 413 (1992).

Sofern einzelne Verbindungen I nicht auf den voranstehend beschriebenen Wegen zugänglich sind, können sie durch Derivatisierung anderer Verbindungen I hergestellt werden.

Sofern bei der Synthese Isomerengemische anfallen, ist im allgemeinen jedoch eine Trennung nicht unbedingt erforderlich, da sich die einzelnen Isomere teilweise während der Aufbereitung für die Anwendung oder bei der Anwendung (z.B. unter Licht-, Säure- oder Baseneinwirkung) ineinander umwandeln können. Entsprechende Umwandlungen können auch nach der Anwendung, beispielsweise bei der Behandlung von Pflanzen in der behandelten Pflanze oder im zu bekämpfenden Schadpilz erfolgen.

Bei den in den vorstehenden Formeln angegebenen Definitionen der Symbole wurden Sammelbegriffe verwendet, die allgemein repräsentativ für die folgenden Substituenten stehen:

Halogen: Fluor, Chlor, Brom und Jod;

Alkyl: gesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 4, 6 oder 8 Kohlenstoffatomen, z.B. C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methyl-propyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Di-methylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl und 1-Ethyl-2-methylpropyl;

Halogenalkyl: geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 2, 4, 6 oder 8 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Gruppen teilweise oder vollständig die Wasserstoffatome durch Halogenatome wie vorstehend genannt ersetzt sein können: insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl wie Chlormethyl, Brommethyl, Dichlor-

methyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl, Chlordifluormethyl, 1-Chlorethyl, 1-Bromethyl, 1-Fluorethyl, 2-Fluorethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-2-fluorethyl, 2-Chlor-2,2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl, Pentafluorethyl oder 1,1,1-Trifluorprop-2-yl;

5

Alkenyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 4, 6, 8 oder 10 Kohlenstoffatomen und einer oder zwei Doppelbindungen in beliebiger Position, z.B. C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl wie Ethenyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl, 1-Methylethenyl, 1-

10 Butenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-1-propenyl, 2-Methyl-1-propenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 1-Pentenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Methyl-1-butenyl, 2-Methyl-1-butenyl, 3-Methyl-1-butenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-3-butenyl, 3-Methyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-1-propenyl, 1,2-Dimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 1-Hexenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-

15 Hexenyl, 1-Methyl-1-pentenyl, 2-Methyl-1-pentenyl, 3-Methyl-1-pentenyl, 4-Methyl-1-pentenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3-pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl, 1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl, 4-Methyl-4-pentenyl, 1,1-Dimethyl-2-butenyl, 1,1-Dimethyl-3-butenyl, 1,2-Dimethyl-1-butenyl, 1,2-

20 Dimethyl-2-butenyl, 1,2-Dimethyl-3-butenyl, 1,3-Dimethyl-1-butenyl, 1,3-Dimethyl-2-butenyl, 1,3-Dimethyl-3-butenyl, 2,2-Dimethyl-3-butenyl, 2,3-Dimethyl-1-butenyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl, 2,3-Dimethyl-3-butenyl, 3,3-Dimethyl-1-butenyl, 3,3-Dimethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-1-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl, 2-Ethyl-1-butenyl, 2-Ethyl-2-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl,

25 1-Ethyl-2-methyl-1-propenyl und 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl;

Halogenalkenyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und einer oder zwei Doppelbindungen in beliebiger Position (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Gruppen die Wasserstoffatome teilweise

30 oder vollständig gegen Halogenatome wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor, Chlor und Brom, ersetzt sein können;

Alkynyl: geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 2 bis 4, 6 oder 8 Kohlenstoffatomen und einer oder zwei Dreifachbindungen in beliebiger Position, z.B.

35 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynyl wie Ethinyl, 1-Propinyl, 2-Propinyl, 1-Butinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 1-Pentinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl, 4-Pentinyl, 1-Methyl-2-butinyl, 1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 3-Methyl-1-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl, 1-Hexinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 4-Hexinyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl, 2-Methyl-3-pentinyl, 2-Methyl-4-

40 pentinyl, 3-Methyl-1-pentinyl, 3-Methyl-4-pentinyl, 4-Methyl-1-pentinyl, 4-Methyl-2-

pentinyl, 1,1-Dimethyl-2-butylyl, 1,1-Dimethyl-3-butylyl, 1,2-Dimethyl-3-butylyl, 2,2-Dimethyl-3-butylyl, 3,3-Dimethyl-1-butylyl, 1-Ethyl-2-butylyl, 1-Ethyl-3-butylyl, 2-Ethyl-3-butylyl und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl;

- 5 Cycloalkyl: mono- oder bicyclische, gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 3 bis 6 oder 8 Kohlenstoffringgliedern, z.B. C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl;

- 10 fünf- oder sechsgliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S:

- 5- oder 6-gliedriges Heterocyclyl, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder ein oder zwei Sauerstoff- und/oder Schwefelatome, z.B. 2-Tetrahydrofuranyl, 3-Tetrahydrofuranyl, 2-Tetrahydrothienyl, 3-Tetrahydrothienyl, 2-Pyrrolidinyl, 3-Pyrrolidinyl, 3-Isoxazolidinyl, 4-Isoxazolidinyl, 15 5-Isoxazolidinyl, 3-Isotiazolidinyl, 4-Isotiazolidinyl, 5-Isotiazolidinyl, 3-Pyrazolidinyl, 4-Pyrazolidinyl, 5-Pyrazolidinyl, 2-Oxazolidinyl, 4-Oxazolidinyl, 5-Oxazolidinyl, 2-Thiazolidinyl, 4-Thiazolidinyl, 5-Thiazolidinyl, 2-Imidazolidinyl, 4-Imidazolidinyl, 2-Pyrrolin-2-yl, 2-Pyrrolin-3-yl, 3-Pyrrolin-2-yl, 3-Pyrrolin-3-yl, 2-Piperidinyl, 3-Piperidinyl, 4-Piperidinyl, 1,3-Dioxan-5-yl, 2-Tetrahydropyranyl, 4-Tetrahydropyranyl, 2-Tetrahydrothienyl, 3-Hexahydropyridazinyl, 4-Hexahydropyridazinyl, 2-Hexahydropyrimidinyl, 4-Hexahydropyrimidinyl, 5-Hexahydropyrimidinyl und 2-Piperazinyl;

- 5-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Schwefel- oder Sauerstoffatom: 5-Ring Heteroarylgruppen, 25 welche neben Kohlenstoffatomen ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Schwefel- oder Sauerstoffatom als Ringglieder enthalten können, z.B. 2-Furyl, 3-Furyl, 2-Thienyl, 3-Thienyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl, 5-Oxazolyl, 2-Thiazolyl, 4-Thiazolyl, 5-Thiazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, und 1,3,4-Triazol-2-yl;

- 6-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis drei bzw. ein bis vier Stickstoffatome: 6-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis drei bzw. ein bis vier Stickstoffatome als Ringglieder enthalten können, z.B. 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl und 2-Pyrazinyl;

- 40 Alkylen: gesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 4 oder 6 Kohlenstoffatomen, welche über eine Doppelbindung an das Gerüst gebunden sind, z. B. =CH<sub>2</sub>, =CH-CH<sub>3</sub>, =CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>;



Oxyalkylenoxy: divalente unverzweigte Ketten aus 1 bis 3 CH<sub>2</sub>-Gruppen, wobei beide Valenzen über ein Sauerstoffatom an das Gerüst gebunden ist, z.B. OCH<sub>2</sub>O, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O und OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O;

5

In dem Umfang der vorliegenden Erfindung sind die (R)- und (S)-Isomere und die Raze-mate von Verbindungen der Formel I eingeschlossen, die chirale Zentren aufweisen.

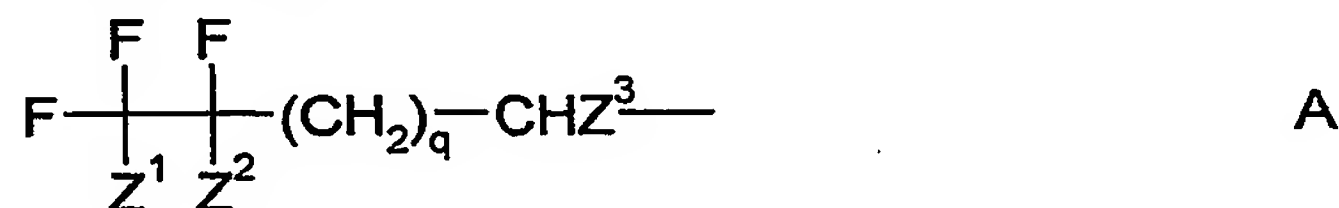
10

Im Hinblick auf ihre bestimmungsgemäße Verwendung der Triazolopyrimidine der Formel I sind die folgenden Bedeutungen der Substituenten, und zwar jeweils für sich allein oder in Kombination, besonders bevorzugt:

Verbindungen I werden bevorzugt, in denen R<sup>1</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl steht.

15

Verbindungen I sind bevorzugt, in denen R<sup>1</sup> für eine Gruppe A steht:



worin

20

- Z<sup>1</sup> Wasserstoff, Fluor oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Fluoroalkyl,  
 Z<sup>2</sup> Wasserstoff oder Fluor, oder  
 Z<sup>1</sup> und Z<sup>2</sup> bilden gemeinsam eine Doppelbindung;  
 q 0 oder 1 ist; und  
 Z<sup>3</sup> Wasserstoff oder Methyl bedeuten.

25

Außerdem werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R<sup>1</sup> für C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl steht, welches durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiert sein kann.

Insbesondere werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R<sup>2</sup> Wasserstoff bedeutet.

30

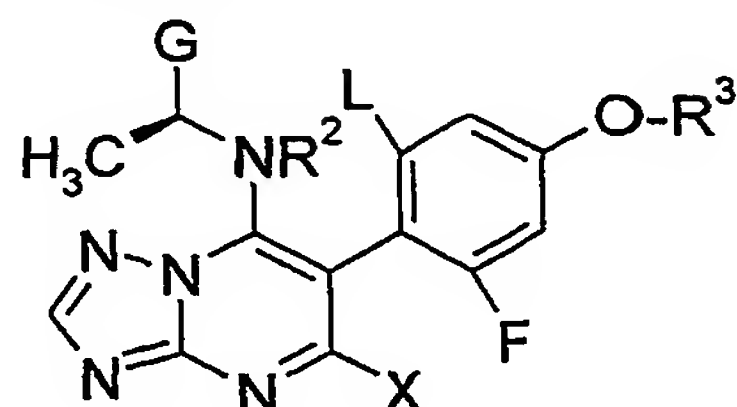
Gleichermaßen bevorzugt sind Verbindungen I, in denen R<sup>2</sup> für Methyl oder Ethyl steht.

Sofern R<sup>1</sup> und/oder R<sup>2</sup> Halogenalkyl oder Halogenalkenylgruppen mit Chiralitätszentrum beinhalten, sind für diese Gruppen die (S)- Isomere bevorzugt. Im Fall halogenfreier Alkyl oder Alkenylgruppen mit Chiralitätszentrum in R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> sind die (R)-konfigurierten Isomere bevorzugt.

35

10

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft Verbindungen der Formel I.1:



I.1

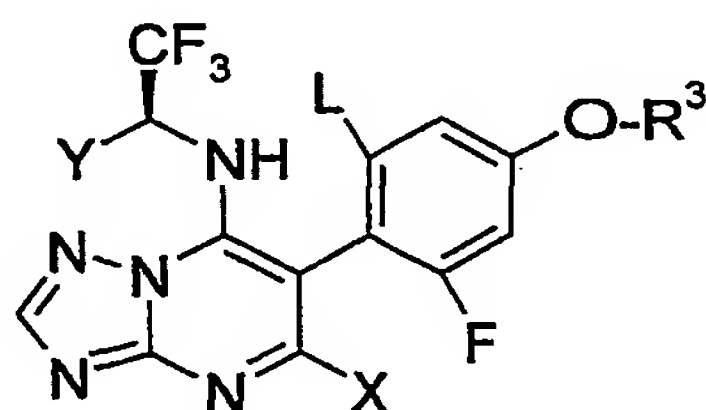
in der

G C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, insbesondere Ethyl, n- und i-Propyl, n-, sek-, tert- Butyl, und C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-  
 5 Alkoxymethyl, insbesondere Ethoxymethyl, oder C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, insbesondere Cyclopentyl oder Cyclohexyl;

R<sup>2</sup> Wasserstoff oder Methyl;

X, L und R<sup>3</sup> wie eingangs definiert sind, wobei X insbesondere Cyano, Methoxy oder  
 10 Ethoxy bedeuten.

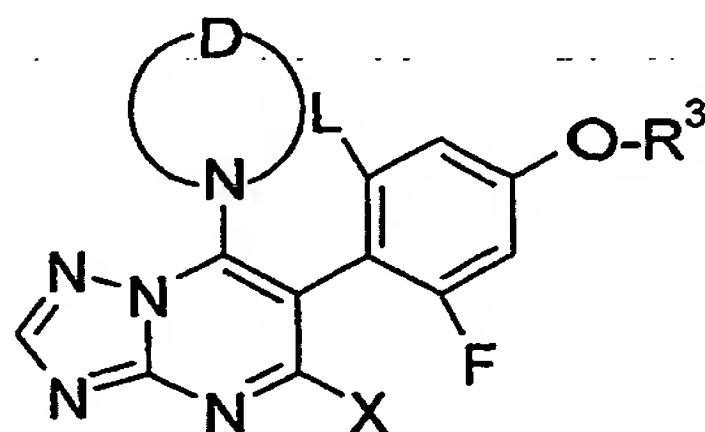
Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft Verbindungen der  
 Formel I.2.



I.2

in der Y für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, insbesondere für Methyl und Ethyl, und X, L  
 15 und R<sup>3</sup> wie eingangs definiert sind, wobei X insbesondere für Cyano, Methoxy oder Ethoxy steht.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft Verbindungen, in de-  
 nen R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, ein fünf-  
 20 oder sechsgliedriges Heterocyclyl oder Heteroaryl bilden, welches über N gebunden ist  
 und ein weiteres Heteroatom aus der Gruppe O, N und S als Ringglied enthalten  
 und/oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl,  
 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halo-  
 genalkoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyloxy, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkenyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylen und Oxy-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-  
 25 alkylenoxy tragen kann. Diese Verbindungen entsprechen insbesondere Formel I.3,



I.3

in der

D zusammen mit dem Stickstoffatom ein fünf- oder sechsgliedriges Heterocyclyl oder Heteroaryl bildet, welches über N gebunden ist und ein weiteres Heteroatom aus der Gruppe O, N und S als Ringglied enthalten und/oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyloxy, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkenyloxy, (exo)-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylen und Oxy-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alkylenoxy tragen kann;

X, L und R<sup>3</sup> wie eingangs definiert sind, wobei X insbesondere Cyano, Methoxy oder Ethoxy bedeuten.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I.3, in der L Wasserstoff und R<sup>3</sup> Methyl bedeuten.

Weiterhin werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Piperidiny-, Morpholinyl- oder Thiomorpholinylring bilden, insbesondere einen Piperidinyring, der ggf. durch eine bis drei Gruppen Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl substituiert ist. Besonders bevorzugt sind die Verbindungen, in denen R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 4-Methylpiperidinring bilden.

Ein weiterer bevorzugter Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen I, in denen R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Pyrazolring bilden, der ggf. durch eine oder zwei Gruppen Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, insbesondere durch 3,5-Dimethyl oder 3,5-Di-(trifluormethyl) substituiert ist.

Ein besonders bevorzugter Erfindungsgegenstand sind Verbindungen der Formel I, in denen X Cyano, Methoxy oder Ethoxy, insbesondere Cyano oder Methoxy bedeutet.

In einer anderen bevorzugten Ausgestaltung der Verbindungen der Formel I bedeutet X C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, insbesondere Methyl.

Daneben sind auch Verbindungen der Formel I besonders bevorzugt, in denen R<sup>1</sup>CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)-CF<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, Cyclopentyl oder Cyclohexyl; R<sup>2</sup> Wasserstoff oder Methyl; oder R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gemeinsam -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH(CF<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>- oder -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>- bedeuten, insbesondere solche, in denen X Cyano oder Methoxy bedeutet.

## 12

Ein weiterer bevorzugter Gegenstand sind Verbindungen der Formel I, in der  $R^3$  für Alkyl, insbesondere für Methyl steht.

Insbesondere sind im Hinblick auf ihre Verwendung die in den folgenden Tabellen zusammengestellten Verbindungen I bevorzugt. Die in den Tabellen für einen Substituenten genannten Gruppen stellen außerdem für sich betrachtet, unabhängig von der Kombination, in der sie genannt sind, eine besonders bevorzugte Ausgestaltung des betreffenden Substituenten dar.

- 5
- 10    Tabelle 1  
Verbindungen der Formel I, in denen L Wasserstoff,  $R^3$  Methyl und X Cyano bedeutet und die Kombination von  $R^1$  und  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht
- 15    Tabelle 2  
Verbindungen der Formel I, in denen L Fluor,  $R^3$  Methyl und X Cyano bedeutet und die Kombination von  $R^1$  und  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht
- 20    Tabelle 3  
Verbindungen der Formel I, in denen L Chlor,  $R^3$  Methyl und X Cyano bedeutet und die Kombination von  $R^1$  und  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht
- 25    Tabelle 4  
Verbindungen der Formel I, in denen L Wasserstoff,  $R^3$  Ethyl und X Cyano bedeutet und die Kombination von  $R^1$  und  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht
- 30    Tabelle 5  
Verbindungen der Formel I, in denen L Fluor,  $R^3$  Ethyl und X Cyano bedeutet und die Kombination von  $R^1$  und  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht
- 35    Tabelle 6  
Verbindungen der Formel I, in denen L Chlor,  $R^3$  Ethyl und X Cyano bedeutet und die Kombination von  $R^1$  und  $R^2$  für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## Tabelle 7

Verbindungen der Formel I, in denen L Wasserstoff, R<sup>3</sup> n-Propyl und X Cyano bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

5

## Tabelle 8

Verbindungen der Formel I, in denen L Fluor, R<sup>3</sup> n-Propyl und X Cyano bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

10

## Tabelle 9

Verbindungen der Formel I, in denen L Chlor, R<sup>3</sup> n-Propyl und X Cyano bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

15

## Tabelle 10

Verbindungen der Formel I, in denen L Wasserstoff, R<sup>3</sup> iso-Propyl und X Cyano bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

20

## Tabelle 11

Verbindungen der Formel I, in denen L Fluor, R<sup>3</sup> iso-Propyl und X Cyano bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

25

## Tabelle 12

Verbindungen der Formel I, in denen L Chlor, R<sup>3</sup> iso-Propyl und X Cyano bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

30

## Tabelle 13

Verbindungen der Formel I, in denen L Wasserstoff, R<sup>3</sup> 2-Fluorethyl und X Cyano bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

35

## Tabelle 14

Verbindungen der Formel I, in denen L Fluor, R<sup>3</sup> 2-Fluorethyl und X Cyano bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

40



## Tabelle 15

Verbindungen der Formel I, in denen L Chlor, R<sup>3</sup> 2-Fluorethyl und X Cyano bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

5

## Tabelle 16

Verbindungen der Formel I, in denen L Wasserstoff, R<sup>3</sup> Allyl und X Cyano bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

10

## Tabelle 17

Verbindungen der Formel I, in denen L Fluor, R<sup>3</sup> Allyl und X Cyano bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

15

## Tabelle 18

Verbindungen der Formel I, in denen L Chlor, R<sup>3</sup> Allyl und X Cyano bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

20

## Tabelle 19

Verbindungen der Formel I, in denen L Wasserstoff, R<sup>3</sup> 2-Methoxyethyl und X Cyano bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

25

## Tabelle 20

Verbindungen der Formel I, in denen L Fluor, R<sup>3</sup> 2-Methoxyethyl und X Cyano bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

30

## Tabelle 21

Verbindungen der Formel I, in denen L Chlor, R<sup>3</sup> 2-Methoxyethyl und X Cyano bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

35

## Tabelle 22

Verbindungen der Formel I, in denen L Wasserstoff, R<sup>3</sup> Methyl und X Methoxy bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

40

## Tabelle 23

Verbindungen der Formel I, in denen L Fluor, R<sup>3</sup> Methyl und X Methoxy bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

5

## Tabelle 24

Verbindungen der Formel I, in denen L Chlor, R<sup>3</sup> Methyl und X Methoxy bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

10

## Tabelle 25

Verbindungen der Formel I, in denen L Wasserstoff, R<sup>3</sup> Ethyl und X Methoxy bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

15

## Tabelle 26

Verbindungen der Formel I, in denen L Fluor, R<sup>3</sup> Ethyl und X Methoxy bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

20

## Tabelle 27

Verbindungen der Formel I, in denen L Chlor, R<sup>3</sup> Ethyl und X Methoxy bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

25

## Tabelle 28

Verbindungen der Formel I, in denen L Wasserstoff, R<sup>3</sup> n-Propyl und X Methoxy bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

30

## Tabelle 29

Verbindungen der Formel I, in denen L Fluor, R<sup>3</sup> n-Propyl und X Methoxy bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

35

## Tabelle 30

Verbindungen der Formel I, in denen L Chlor, R<sup>3</sup> n-Propyl und X Methoxy bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

40

## Tabelle 31

Verbindungen der Formel I, in denen L Wasserstoff, R<sup>3</sup> iso-Propyl und X Methoxy bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

5

## Tabelle 32

Verbindungen der Formel I, in denen L Fluor, R<sup>3</sup> iso-Propyl und X Methoxy bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

10

## Tabelle 33

Verbindungen der Formel I, in denen L Chlor, R<sup>3</sup> iso-Propyl und X Methoxy bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

15

## Tabelle 34

Verbindungen der Formel I, in denen L Wasserstoff, R<sup>3</sup> 2-Fluorethyl und X Methoxy bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

20

## Tabelle 35

Verbindungen der Formel I, in denen L Fluor, R<sup>3</sup> 2-Fluorethyl und X Methoxy bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

25

## Tabelle 36

Verbindungen der Formel I, in denen L Chlor, R<sup>3</sup> 2-Fluorethyl und X Methoxy bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

30

## Tabelle 37

Verbindungen der Formel I, in denen L Wasserstoff, R<sup>3</sup> Allyl und X Methoxy bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

35

## Tabelle 38

Verbindungen der Formel I, in denen L Fluor, R<sup>3</sup> Allyl und X Methoxy bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

40

## Tabelle 39

Verbindungen der Formel I, in denen L Chlor, R<sup>3</sup> Allyl und X Methoxy bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

5

## Tabelle 40

Verbindungen der Formel I, in denen L Wasserstoff, R<sup>3</sup> 2-Methoxyethyl und X Methoxy bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

10

## Tabelle 41

Verbindungen der Formel I, in denen L Fluor, R<sup>3</sup> 2-Methoxyethyl und X Methoxy bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

15

## Tabelle 42

Verbindungen der Formel I, in denen L Chlor, R<sup>3</sup> 2-Methoxyethyl und X Methoxy bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

20

## Tabelle 43

Verbindungen der Formel I, in denen L Wasserstoff, R<sup>3</sup> Methyl und X Ethoxy bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

25

## Tabelle 44

Verbindungen der Formel I, in denen L Fluor, R<sup>3</sup> Methyl und X Ethoxy bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

30

## Tabelle 45

Verbindungen der Formel I, in denen L Chlor, R<sup>3</sup> Methyl und X Ethoxy bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

35

## Tabelle 46

Verbindungen der Formel I, in denen L Wasserstoff, R<sup>3</sup> Ethyl und X Ethoxy bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

40

## Tabelle 47

Verbindungen der Formel I, in denen L Fluor, R<sup>3</sup> Ethyl und X Ethoxy bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

5

## Tabelle 48

Verbindungen der Formel I, in denen L Chlor, R<sup>3</sup> Ethyl und X Ethoxy bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

10

## Tabelle 49

Verbindungen der Formel I, in denen L Wasserstoff, R<sup>3</sup> n-Propyl und X Ethoxy bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

15

## Tabelle 50

Verbindungen der Formel I, in denen L Fluor, R<sup>3</sup> n-Propyl und X Ethoxy bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

20

## Tabelle 51

Verbindungen der Formel I, in denen L Chlor, R<sup>3</sup> n-Propyl und X Ethoxy bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

25

## Tabelle 52

Verbindungen der Formel I, in denen L Wasserstoff, R<sup>3</sup> iso-Propyl und X Ethoxy bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

30

## Tabelle 53

Verbindungen der Formel I, in denen L Fluor, R<sup>3</sup> iso-Propyl und X Ethoxy bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

35

## Tabelle 54

Verbindungen der Formel I, in denen L Chlor, R<sup>3</sup> iso-Propyl und X Ethoxy bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

40



## Tabelle 55

Verbindungen der Formel I, in denen L Wasserstoff, R<sup>3</sup> 2-Fluorethyl und X Ethoxy bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

5

## Tabelle 56

Verbindungen der Formel I, in denen L Fluor, R<sup>3</sup> 2-Fluorethyl und X Ethoxy bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

10

## Tabelle 57

Verbindungen der Formel I, in denen L Chlor, R<sup>3</sup> 2-Fluorethyl und X Ethoxy bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

15

## Tabelle 58

Verbindungen der Formel I, in denen L Wasserstoff, R<sup>3</sup> Allyl und X Ethoxy bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

20

## Tabelle 59

Verbindungen der Formel I, in denen L Fluor, R<sup>3</sup> Allyl und X Ethoxy bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

25

## Tabelle 60

Verbindungen der Formel I, in denen L Chlor, R<sup>3</sup> Allyl und X Ethoxy bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

30

## Tabelle 61

Verbindungen der Formel I, in denen L Wasserstoff, R<sup>3</sup> 2-Methoxyethyl und X Ethoxy bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

35

## Tabelle 62

Verbindungen der Formel I, in denen L Fluor, R<sup>3</sup> 2-Methoxyethyl und X Ethoxy bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

40

## Tabelle 63

Verbindungen der Formel I, in denen L Chlor, R<sup>3</sup> 2-Methoxyethyl und X Ethoxy bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

5

## Tabelle 64

Verbindungen der Formel I, in denen L Wasserstoff, R<sup>3</sup> Methyl und X Methyl bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

10

## Tabelle 65

Verbindungen der Formel I, in denen L Fluor, R<sup>3</sup> Methyl und X Methyl bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

15

## Tabelle 66

Verbindungen der Formel I, in denen L Chlor, R<sup>3</sup> Methyl und X Methyl bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

20

## Tabelle 67

Verbindungen der Formel I, in denen L Wasserstoff, R<sup>3</sup> Ethyl und X Methyl bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

25

## Tabelle 68

Verbindungen der Formel I, in denen L Fluor, R<sup>3</sup> Ethyl und X Methyl bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

30

## Tabelle 69

Verbindungen der Formel I, in denen L Chlor, R<sup>3</sup> Ethyl und X Methyl bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

35

## Tabelle 70

Verbindungen der Formel I, in denen L Wasserstoff, R<sup>3</sup> n-Propyl und X Methyl bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

40

## Tabelle 71

Verbindungen der Formel I, in denen L Fluor, R<sup>3</sup> n-Propyl und X Methyl bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

5

## Tabelle 72

Verbindungen der Formel I, in denen L Chlor, R<sup>3</sup> n-Propyl und X Methyl bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

10

## Tabelle 73

Verbindungen der Formel I, in denen L Wasserstoff, R<sup>3</sup> iso-Propyl und X Methyl bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

15

## Tabelle 74

Verbindungen der Formel I, in denen L Fluor, R<sup>3</sup> iso-Propyl und X Methyl bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

20

## Tabelle 75

Verbindungen der Formel I, in denen L Chlor, R<sup>3</sup> iso-Propyl und X Methyl bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

25

## Tabelle 76

Verbindungen der Formel I, in denen L Wasserstoff, R<sup>3</sup> 2-Fluorethyl und X Methyl bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

30

## Tabelle 77

Verbindungen der Formel I, in denen L Fluor, R<sup>3</sup> 2-Fluorethyl und X Methyl bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

35

## Tabelle 78

Verbindungen der Formel I, in denen L Chlor, R<sup>3</sup> 2-Fluorethyl und X Methyl bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

40

## Tabelle 79

Verbindungen der Formel I, in denen L Wasserstoff, R<sup>3</sup> Allyl und X Methyl bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

5

## Tabelle 80

Verbindungen der Formel I, in denen L Fluor, R<sup>3</sup> Allyl und X Methyl bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

10

## Tabelle 81

Verbindungen der Formel I, in denen L Chlor, R<sup>3</sup> Allyl und X Methyl bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

15

## Tabelle 82

Verbindungen der Formel I, in denen L Wasserstoff, R<sup>3</sup> 2-Methoxyethyl und X Methyl bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

20

## Tabelle 83

Verbindungen der Formel I, in denen L Fluor, R<sup>3</sup> 2-Methoxyethyl und X Methyl bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

25

## Tabelle 84

Verbindungen der Formel I, in denen L Chlor, R<sup>3</sup> 2-Methoxyethyl und X Methyl bedeutet und die Kombination von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

30

## Tabelle A

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
A-1	H	H
A-2	CH <sub>3</sub>	H <sup>-</sup>
A-3	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-4	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H
A-5	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-6	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-7	CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	H

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
A-8	CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-9	CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-10	CH <sub>2</sub> CCl <sub>3</sub>	H
A-11	CH <sub>2</sub> CCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-12	CH <sub>2</sub> CCl <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-13	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H
A-14	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-15	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-16	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-17	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H
A-18	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
A-19	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-20	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H
A-21	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-22	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-23	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-24	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-25	(±) CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H
A-26	(±) CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-27	(±) CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-28	(S) CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H
A-29	(S) CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-30	(S) CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-31	(R) CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H
A-32	(R) CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-33	(R) CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-34	(±) CH(CH <sub>3</sub> )-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H
A-35	(±) CH(CH <sub>3</sub> )-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
A-36	(±) CH(CH <sub>3</sub> )-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-37	(S) CH(CH <sub>3</sub> )-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H
A-38	(S) CH(CH <sub>3</sub> )-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
A-39	(S) CH(CH <sub>3</sub> )-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-40	(R) CH(CH <sub>3</sub> )-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H
A-41	(R) CH(CH <sub>3</sub> )-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
A-42	(R) CH(CH <sub>3</sub> )-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-43	(±) CH(CH <sub>3</sub> )-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H
A-44	(±) CH(CH <sub>3</sub> )-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>



Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
A-45	(±) CH(CH <sub>3</sub> )-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-46	(S) CH(CH <sub>3</sub> )-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H
A-47	(S) CH(CH <sub>3</sub> )-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-48	(S) CH(CH <sub>3</sub> )-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-49	(R) CH(CH <sub>3</sub> )-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H
A-50	(R) CH(CH <sub>3</sub> )-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-51	(R) CH(CH <sub>3</sub> )-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-52	(±) CH(CH <sub>3</sub> )-CF <sub>3</sub>	H
A-53	(±) CH(CH <sub>3</sub> )-CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-54	(±) CH(CH <sub>3</sub> )-CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-55	(S) CH(CH <sub>3</sub> )-CF <sub>3</sub>	H
A-56	(S) CH(CH <sub>3</sub> )-CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-57	(S) CH(CH <sub>3</sub> )-CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-58	(R) CH(CH <sub>3</sub> )-CF <sub>3</sub>	H
A-59	(R) CH(CH <sub>3</sub> )-CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-60	(R) CH(CH <sub>3</sub> )-CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-61	(±) CH(CH <sub>3</sub> )-CCl <sub>3</sub>	H
A-62	(±) CH(CH <sub>3</sub> )-CCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-63	(±) CH(CH <sub>3</sub> )-CCl <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-64	(S) CH(CH <sub>3</sub> )-CCl <sub>3</sub>	H
A-65	(S) CH(CH <sub>3</sub> )-CCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-66	(S) CH(CH <sub>3</sub> )-CCl <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-67	(R) CH(CH <sub>3</sub> )-CCl <sub>3</sub>	H
A-68	(R) CH(CH <sub>3</sub> )-CCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-69	(R) CH(CH <sub>3</sub> )-CCl <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-70	CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	H
A-71	CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-72	CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-73	CH <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	H
A-74	CH <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-75	CH <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-76	CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	H
A-77	CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
A-78	CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-79	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	H
A-80	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
A-81	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
A-82	CH <sub>2</sub> -C≡CH	H
A-83	CH <sub>2</sub> -C≡CH	CH <sub>3</sub>
A-84	CH <sub>2</sub> -C≡CH	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-85	Cyclopentyl	H
A-86	Cyclopentyl	CH <sub>3</sub>
A-87	Cyclopentyl	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-88	Cyclohexyl	H
A-89	Cyclohexyl	CH <sub>3</sub>
A-90	Cyclohexyl	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-91	CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H
A-92	CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
A-93	CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-94	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> -	
A-95	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CHCH <sub>2</sub> -	
A-96	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
A-97	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CHFCH <sub>2</sub> -	
A-98	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CHF(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
A-99	-CH <sub>2</sub> CHF(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	
A-100	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH(CF <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
A-101	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
A-102	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> S(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
A-103	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	
A-104	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	
A-105	-CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> -	
A-106	-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	
A-107	-CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
A-108	-CH(CH <sub>3</sub> )-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-	
A-109	-CH(CH <sub>3</sub> )-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	
A-110	-CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	
A-111	-(CH <sub>2</sub> )-CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -	
A-112	-CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	
A-113	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
A-114	-(CH <sub>2</sub> )-CH=CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
A-115	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -	
A-116	-CH(CH <sub>3</sub> )-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	
A-117	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -N(CH <sub>3</sub> )-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
A-118	-N=CH-CH=CH-	

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
A-119	-N=C(CH <sub>3</sub> )-CH=C(CH <sub>3</sub> )-	
A-120	-N=C(CF <sub>3</sub> )-CH=C(CF <sub>3</sub> )-	

Die Verbindungen I eignen sich als Fungizide. Sie zeichnen sich aus durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der *Ascomyceten*, *Deuteromyceten*, *Oomyceten* und *Basidiomyceten*. Sie sind zum Teil systemisch wirksam und können im Pflanzenschutz als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Mais, Gras, Bananen, Baumwolle, Soja, Kaffee, Zuckerrohr, Wein, Obst- und Zierpflanzen und Gemüsepflanzen wie Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbisgewächsen, sowie an den Samen dieser Pflanzen.

Speziell eignen sie sich zur Bekämpfung folgender Pflanzenkrankheiten:

- *Alternaria*-Arten an Gemüse und Obst,
- *Bipolaris*- und *Drechslera*-Arten an Getreide, Reis und Rasen,
- *Blumeria graminis* (echter Mehltau) an Getreide,
- *Botrytis cinerea* (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben,
- *Erysiphe cichoracearum* und *Sphaerotheca fuliginea* an Kürbisgewächsen,
- *Fusarium*- und *Verticillium*-Arten an verschiedenen Pflanzen,
- *Mycosphaerella*-Arten an Getreide, Bananen und Erdnüssen,
- *Phytophthora infestans* an Kartoffeln und Tomaten,
- *Plasmopara viticola* an Reben,
- *Podosphaera leucotricha* an Äpfeln,
- *Pseudocercospora herpotrichoides* an Weizen und Gerste,
- *Pseudoperonospora*-Arten an Hopfen und Gurken,
- *Puccinia*-Arten an Getreide,
- *Pyricularia oryzae* an Reis,
- *Rhizoctonia*-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen,
- *Septoria tritici* und *Stagonospora nodorum* an Weizen,
- *Uncinula necator* an Reben,
- *Ustilago*-Arten an Getreide und Zuckerrohr, sowie
- *Venturia*-Arten (Schorf) an Äpfeln und Birnen.

Die Verbindungen I eignen sich außerdem zur Bekämpfung von Schadpilzen wie *Pae-cilomyces variotii* im Materialschutz (z.B. Holz, Papier, Dispersionen für den Anstrich, Fasern bzw. Gewebe) und im Vorratsschutz.

Die Verbindungen I werden angewendet, indem man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Pflanzen, Saatgüter, Materialien oder den Erdboden mit einer fungizid wirksamen Menge der Wirkstoffe behandelt. Die Anwendung kann sowohl vor als auch  
5 nach der Infektion der Materialien, Pflanzen oder Samen durch die Pilze erfolgen.

Die fungiziden Mittel enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gew.-% Wirkstoff.

10 Die Aufwandmengen liegen bei der Anwendung im Pflanzenschutz je nach Art des gewünschten Effektes zwischen 0,01 und 2,0 kg Wirkstoff pro ha.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 1 bis 1000 g/100 kg, vorzugsweise 5 bis 100 g je 100 Kilogramm Saatgut benötigt.

15 Bei der Anwendung im Material- bzw. Vorratsschutz richtet sich die Aufwandmenge an Wirkstoff nach der Art des Einsatzgebietes und des gewünschten Effekts. Übliche Aufwandmengen sind im Materialschutz beispielsweise 0,001 g bis 2 kg, vorzugsweise 0,005 g bis 1 kg Wirkstoff pro Kubikmeter behandelten Materials.

20 Die Verbindungen I können in die üblichen Formulierungen überführt werden, z.B. Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Stäube, Pulver, Pasten und Granulate. Die Anwendungsform richtet sich nach dem jeweiligen Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Verbindung gewährleisten.  
25

Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln. Als Lösungsmittel / Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Betracht:

- 30
- Wasser, aromatische Lösungsmittel (z.B. Solvesso Produkte, Xylol), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol, Pentanol, Benzylalkohol), Ketone (z.B. Cyclohexanon, gamma-Butyrolacton), Pyrrolidone (NMP, NOP), Acetate (Glykoldiacetat), Glykole, Dimethylfettsäureamide, Fettsäuren und Fettsäureester.
- 35 Grundsätzlich können auch Lösungsmittelgemische verwendet werden,
- Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Lignin-
- 40 Sulfatablaugen und Methylcellulose.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Phenolsulfonsäure, Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Fettalkoholsulfate, Fettsäuren und sulfatierte Fettalkoholglykolether zum Einsatz, ferner Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäure mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykolether, Tributylphenylpolyglykolether, Tristerylphenylpolyglykolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Alkohol- und Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoletheracetal, Sorbitester, Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose in Betracht.

Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen kommen Mineralölfractionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Isophoron, stark polare Lösungsmittel, z.B. Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder Wasser in Betracht.

Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind z.B. Mineralerden, wie Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,01 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 90 Gew.-% des Wirkstoffs. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR-Spektrum) eingesetzt.



Beispiele für Formulierungen sind: 1. Produkte zur Verdünnung in Wasser

A Wasserlösliche Konzentrate (SL)

10 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in Wasser oder einem  
5 wasserlöslichen Lösungsmittel gelöst. Alternativ werden Netzmittel oder andere Hilfsmittel zugefügt. Bei der Verdünnung in Wasser löst sich der Wirkstoff.

B Dispergierbare Konzentrate (DC)

20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in Cyclohexanon unter  
10 Zusatz eines Dispergiemittels z.B. Polyvinylpyrrolidon gelöst. Bei Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Dispersion.

C Emulgierbare Konzentrate (EC)

15 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in Xylol unter Zusatz von  
15 Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 %) gelöst. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion.

D Emulsionen (EW, EO)

40 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in Xylol unter Zusatz von  
20 Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 %) gelöst. Diese Mischung wird mittels einer Emulgiermaschine (Ultraturax) in Wasser eingebracht und zu einer homogenen Emulsion gebracht. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion.

25 E Suspensionen (SC, OD)

20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln und Wasser oder einem organischen Lösungsmittel in einer Rührwerkskugelmühle zu einer feinen Wirkstoffsuspension zerkleinert. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Suspension des Wirkstoffs.

30

F Wasserdispergierbare und wasserlösliche Granulate (WG, SG)

50 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln fein gemahlen und mittels technischer Geräte (z.B. Extrusion, Sprühturm, Wirbelschicht) als wasserdispergierbare oder wasserlösliche Granulate  
35 hergestellt. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung des Wirkstoffs.

G Wasserdispergierbare und wasserlösliche Pulver (WP, SP)

75 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln sowie Kieselsäuregel in einer Rotor-Strator Mühle vermahlen. Bei  
40

der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung des Wirkstoffs.

## 2. Produkte für die Direktapplikation

5

### H      Stäube (DP)

5 Gew.Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden fein gemahlen und mit 95 % feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält dadurch ein Stäubemittel.

10

### I      Granulate (GR, FG, GG, MG)

0.5 Gew-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden fein gemahlen und mit 95.5 % Trägerstoffe verbunden. Gängige Verfahren sind dabei die Extrusion, die Sprühtrocknung oder die Wirbelschicht. Man erhält dadurch ein Granulat für die Direktapplikation.

15

### J      ULV- Lösungen (UL)

10 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in einem organischen Lösungsmittel z.B. Xylol gelöst. Dadurch erhält man ein Produkt für die Direktapplikation.

20

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, z.B. in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln, Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

25

30

Wässrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulver, Öldispersionen) durch Zusatz von Wasser bereit werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

35

40

Die Wirkstoffkonzentrationen in den anwendungsfertigen Zubereitungen können in größeren Bereichen variiert werden. Im allgemeinen liegen sie zwischen 0,0001 und 10%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 1%.

Die Wirkstoffe können auch mit gutem Erfolg im Ultra-Low-Volume-Verfahren (ULV) verwendet werden, wobei es möglich ist, Formulierungen mit mehr als 95 Gew.-% Wirkstoff oder sogar den Wirkstoff ohne Zusätze auszubringen.

5

Zu den Wirkstoffen können Öle verschiedenen Typs, Netzmittel, Adjuvants, Herbizide, Fungizide, andere Schädlingsbekämpfungsmittel, Bakterizide, gegebenenfalls auch erst unmittelbar vor der Anwendung (Tankmix), zugesetzt werden. Diese Mittel können zu den erfindungsgemäßen Mitteln im Gewichtsverhältnis 1:10 bis 10:1 zugemischt werden.

10

Die erfindungsgemäßen Mittel können in der Anwendungsform als Fungizide auch zusammen mit anderen Wirkstoffen vorliegen, der z.B. mit Herbiziden, Insektiziden, Wachstumsregulatoren, Fungiziden oder auch mit Düngemitteln. Beim Vermischen der Verbindungen I bzw. der sie enthaltenden Mittel in der Anwendungsform als Fungizide mit anderen Fungiziden erhält man in vielen Fällen eine Vergrößerung des fungiziden Wirkungsspektrums.

15

20

Die folgende Liste von Fungiziden, mit denen die erfindungsgemäßen Verbindungen gemeinsam angewendet werden können, soll die Kombinationsmöglichkeiten erläutern, nicht aber einschränken:

25

30

35

40

- Acylalanine wie Benalaxyl, Metalaxyl, Ofurace, Oxadixyl,
- Aminderivate wie Aldimorph, Dodine, Dodemorph, Fenpropimorph, Fenpropidin, Guazatine, Iminoctadine, Spiroxamin, Tridemorph
- Anilinopyrimidine wie Pyrimethanil, Mepanipyrim oder Cyrodinyl,
- Antibiotika wie Cycloheximid, Griseofulvin, Kasugamycin, Natamycin, Polyoxin oder Streptomycin,
- Azole wie Bitertanol, Bromoconazol, Cyproconazol, Difenoconazole, Dinitroconazol, Enilconazol, Epoxiconazol, Fenbuconazol, Fluquiconazol, Flusilazol, Hexaconazol, Imazalil, Metconazol, Myclobutanil, Penconazol, Propiconazol, Prochloraz, Prothioconazol, Tebuconazol, Triadimefon, Triadimenol, Triflumizol, Triticonazol,
- Dicarboximide wie Iprodion, Myclozolin, Procymidon, Vinclozolin,
- Dithiocarbamate wie Ferbam, Nabam, Maneb, Mancozeb, Metam, Metiram, Propineb, Polycarbamat, Thiram, Ziram, Zineb,
- Heterocyclische Verbindungen wie Anilazin, Benomyl, Boscalid, Carbendazim, Carboxin, Oxycarboxin, Cyazofamid, Dazomet, Dithianon, Famoxadon, Fenamidon, Fenarimol, Fuberidazol, Flutolanil, Furametpyr, Isoprothiolan, Mepronil, Nuarimol, Probenazol, Proquinazid, Pyrifenox, Pyroquilon, Quinoxifen, Silthiofam, Thiabendazol, Thifluzamid, Thiophanat-methyl, Tiadinil, Tricyclazol, Triforine,

- Kupferfungizide wie Bordeaux Brühe, Kupferacetat, Kupferoxychlorid, basisches Kupfersulfat,
- Nitrophenylderivate, wie Binapacryl, Dinocap, Dinobuton, Nitrophthal-isopropyl
- Phenylpyrrole wie Fenpiclonil oder Fludioxonil,
- 5 • Schwefel
- Sonstige Fungizide wie Acibenzolar-S-methyl, Benthiavalicarb, Carpropamid, Chlorothalonil, Cyflufenamid, Cymoxanil, Dazomet, Diclomezin, Diclocymet, Diethofencarb, Edifenphos, Ethaboxam, Fenhexamid, Fentin-Acetate, Fenoxanil, Ferimzone, Fluazinam, Fosetyl, Fosetyl-Aluminium, Iprovalicarb, Hexachlorbenzol, Metrafenon,
- 10 Pencycuron, Propamocarb, Phthalid, Toloclofos-methyl, Quintozene, Zoxamid
- Strobilurine wie Azoxystrobin, Dimoxystrobin, Fluoxastrobin, Kresoxim-methyl, Metominostrobin, Orysastrobin, Picoxystrobin, Pyraclostrobin oder Trifloxystrobin,
- Sulfensäurederivate wie Captafol, Captan, Dichlofluanid, Folpet, Tolyfluanid
- Zimtsäureamide und Analoge wie Dimethomorph, Flumetover oder Flumorph.

15

### Synthesebeispiele

Die in den nachstehenden Synthesebeispielen wiedergegebenen Vorschriften wurden unter entsprechender Abwandlung der Ausgangsverbindungen zur Gewinnung weiterer

20 Verbindungen I benutzt. Die so erhaltenen Verbindungen sind in der anschließenden Tabelle mit physikalischen Angaben aufgeführt.

Beispiel 1: Herstellung von 5-Cyano-6-(2,6-difluor,4-methoxy-phenyl)-7-(4-methylpiperidiny)-1,2,4-triazolo[1,5a]pyrimidin

25

Eine Lösung von 0,2 g (0,51 mmol) 5-Chlor-6-(2,6-difluor,4-methoxy-phenyl)-7-(4-methylpiperidiny)-1,2,4-triazolo[1,5a]pyrimidin (vgl. EP-A 550 113) und 0,4 g (1,5 mmol) Tetrabutylammoniumcyanid in 10 ml Acetonitril wurde etwa 14 Std. bei 20-25°C und anschließend 5 Std. bei 45°C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung

30 über Kieselgel abfiltriert, das Filtrat wurde vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde mittels präparativer MPLC über Kieselgel RP-18 (Eluent Acetonitril-Wasser) gereinigt. Man erhielt 0,06 g der Titelverbindung als farblosen Festkörper vom Fp 218°C.

35 <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 8,5 (s, 1H); 6,55 (d, 2H); 3,9 (s, 3H); 3,8 (d, 2H); 2,9 (t, 2H); 1,7 (d, 2H); 1,6 (m, 1H); 1,4 (m, 2H); 0,95 (d, 3H)

## 33

Beispiel 2: Herstellung von 5-Methyl-6-(2,6-difluor,4-methoxy-phenyl)-7-(4-methylpiperidiny)-1,2,4-triazolo[1,5a]pyrimidin

5 Eine Lösung von 1 g (2,5 mmol) 5-Chlor-6-(2,6-difluor,4-methoxy-phenyl)-7-(4-methylpiperidiny)-1,2,4-triazolo[1,5a]pyrimidin (vgl. EP-A 550 113) und 1 g (6,3 mmol) Natrium-dimethylmalonat in 10 ml Acetonitril wurde ca. 3 Std. bei 70-80°C gerührt. Anschließend gab man nochmals 1 g Natrium-dimethylmalonat hinzu und rührte weitere 3 Std. bei 70-80°C. Dabei fiel ein gelber Niederschlag aus. Anschließend filtrierte man die Reaktionsmischung über Kieselgur, nahm den gelben Niederschlag in Methylenchlorid und verdünnter Salzsäure auf und rührte ca. 15 min bei 20-25°C. Nach Phasentrennung wurde die organische Phase getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der erhaltene Rückstand wurde in 30 ml konz. Salzsäure aufgenommen und die Reaktionsmischung wurde 5 Std. refluxiert. Anschließend gab man die Reaktionsmischung auf Eiswasser und extrahierte die wässrige Phase mit Methylenchlorid. Die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Man erhielt 0,45 g der Titelverbindung als hellen Festkörper vom Fp 83°C.

20 <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 8,4 (s, 1H); 6,6 (d, 2H); 3,9 (s, 3H); 3,6 (d, 2H); 2,75 (t, 2H); 2,4 (s, 3H); 1,6 (d, 2H); 1,5 (m, 1H); 1,3 (m, 2H); 0,95 (d, 3H)

Beispiel 3: Herstellung von 5-Methoxy-6-(2,6-difluor,4-methoxy-phenyl)-7-(4-methylpiperidiny)-1,2,4-triazolo[1,5a]pyrimidin

25 Eine Lösung von 0,2 g (0,51 mmol) 5-Chlor-6-(2,6-difluor,4-methoxy-phenyl)-7-(4-methylpiperidiny)-1,2,4-triazolo[1,5a]pyrimidin (vgl. EP-A 550 113) und 1,5 g 30 %ige Natriummethylat-Lsg in 5 ml Methanol wurde etwa 14 Std. bei 20-25°C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde über Kieselgel abfiltriert und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde mittels präparativer MPLC über Kieselgel RP-18 (Eluent Acetonitril-Wasser) gereinigt. Man erhielt 0,12 g der Titelverbindung als gelbes Harz.

30 <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 8,25 (s, 1H); 6,6 (d, 2H); 4,0 (s, 3H); 3,85 (s, 3H); 3,65 (d, 2H); 2,75 (t, 2H); 1,6 (d, 2H); 1,5 (m, 1H); 1,35 (m, 2H); 0,95 (d, 3H)



Tabelle I - Verbindungen der Formel I:

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	L	X	Phys. Daten Fp [°C]
I-1	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		CH <sub>3</sub>	F	-CN	218
I-2	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		CH <sub>3</sub>	F	-CH <sub>3</sub>	83
I-3	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		CH <sub>3</sub>	F	-OCH <sub>3</sub>	(s. Bsp. 3)
I-4	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	Cl	-OCH <sub>3</sub>	169
I-5	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		n-Butyl	F	-O-n-Butyl	Harz

## Beispiele für die Wirkung gegen Schadpilze

5

Die fungizide Wirkung der Verbindungen der Formel I ließ sich durch die folgenden Versuche zeigen:

10 Die Wirkstoffe wurden getrennt als Stammlösung formuliert mit 0,25 Gew.-% Wirkstoff in Aceton oder DMSO. Dieser Lösung wurde 1 Gew.-% Emulgator Wettol EM 31 (Netzmittel mit Emulgier- und Dispergierwirkung auf der Basis ethoxylierter Alkylphenole) zugesetzt. Die Stammlösungen der Wirkstoffe wurden entsprechend der angegebenen Konzentration mit Wasser verdünnt.

15 Die Wirkstoffe wurden für die Beispiele 1 und 2 als eine Stammlösung aufbereitet mit 25 mg Wirkstoff, welcher mit einem Gemisch aus Aceton und/oder DMSO und dem Emulgator Uniperol® EL (Netzmittel mit Emulgier- und Dispergierwirkung auf der Basis ethoxylierter Alkylphenole) im Volumen-Verhältnis Lösungsmittel-Emulgator von 99 zu 1 ad 10 ml aufgefüllt wurde. Anschließend wurde ad 100 ml mit Wasser aufgefüllt. Diese Stammlösung wurde mit dem beschriebenen Lösungsmittel-Emulgator-Wasser Gemisch zu der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration verdünnt.

20

Anwendungsbeispiel 1 - Wirksamkeit gegen die Netzfleckenkrankheit der Gerste verursacht durch *Pyrenophora teres* bei 1 Tag protektiver Anwendung

25

Blätter von in Töpfen gewachsenen Gerstenkeimlingen der Sorte "Hanna" wurden mit wässriger Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. 24 Stunden nach dem Antrocknen des Spritzbelages wurden die Versuchspflanzen mit einer wässrigen Sporensuspension von *Pyrenophora [syn. Drechslera] teres*, dem Erreger der Netzfleckenkrankheit inokuliert. Anschließend wurden die Versuchspflanzen im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 24°C und 95 bis 100 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt. Nach 6 Tagen wurde das Ausmaß der Krankheitsentwicklung visuell in % Befall der gesamten Blattfläche ermittelt.

30

## 35

In diesem Test zeigten die mit 250 ppm der Verbindungen I-1, I-2, bzw. I-3 behandelten Pflanzen nicht über 1 % Befall, während die unbehandelten Pflanzen zu 80 % befallen waren.

5 Anwendungsbeispiel 2 - Wirksamkeit gegen den Grauschimmel an Paprikablättern verursacht durch *Botrytis cinerea* bei protektiver Anwendung

Paprikasämlinge der Sorte "Neusiedler Ideal Elite" wurden, nachdem sich 2 bis 3 Blätter gut entwickelt hatten, mit einer wässrigen Suspension in der unten angegebenen  
10 Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. Am nächsten Tag wurden die behandelten Pflanzen mit einer Sporensuspension von *Botrytis cinerea*, die  $1,7 \times 10^6$  Sporen/ml in einer 2 %igen wässrigen Biomalzlösung enthielt, inokuliert. Anschließend wurden die Versuchspflanzen in eine Klimakammer mit 22 bis 24°C, Dunkelheit und hoher Luftfeuchtigkeit gestellt. Nach 5 Tagen konnte das Ausmaß des Pilzbefalls auf den  
15 Blättern visuell in % ermittelt werden.

In diesem Test zeigten die mit 250 ppm der Verbindungen I-1, I-2, bzw. I-3 behandelten Pflanzen keinen Befall, während die unbehandelten Pflanzen zu 80 % befallen waren.

20

Anwendungsbeispiel 3 - Wirksamkeit gegen *Alternaria solani* an Tomaten (protektiv)

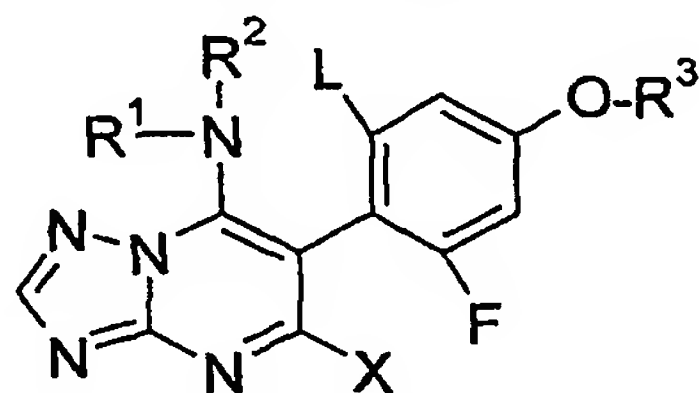
Blätter von Tomatenpflanzen der Sorte "Pixie II", die in Töpfen bis zum 4-Blattstadium kultiviert worden waren, wurden mit wässriger Wirkstoffaufbereitung, die mit einer  
25 Stammlösung aus 5 % Wirkstoff, 94 % Aceton und 1% Emulgiermittel (Tween 20) angesetzt wurde, bis zur Tropfnässe besprüht. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages (3-5 Std.) wurden die Blätter mit einer wässrigen Sporensuspension von *Alternaria solani* inokuliert (Dichte  $15 \times 10^3$  Sporen per ml). Anschließend wurden die Versuchspflanzen in Klimakammern bei 22 bis 24°C und 96 bis 99 % relativer Luftfeuchtigkeit für 36 Stunden  
30 aufgestellt und anschließend im Gewächshaus bei 21 bis 23°C und ungefähr 95 % relativer Luftfeuchtigkeit für weitere 2 bis 3 Tage kultiviert. Dann wurde das Ausmaß der Befallsentwicklung auf den Blättern visuell ermittelt.

In diesem Test zeigten die mit 250 ppm der Verbindung I-4 behandelten Pflanzen keinen Befall, während die unbehandelten Pflanzen zu 100 % befallen waren.

35

## Patentansprüche

1. 6-(2-Fluor-4-alkoxyphenyl)-triazolopyrimidine der Formel I



5 in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

10  $R^1$   $C_1$ - $C_8$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_8$ -Halogenalkyl,  $C_3$ - $C_8$ -Cycloalkyl,  $C_3$ - $C_8$ -Halogencycloalkyl,  $C_2$ - $C_8$ -Alkenyl,  $C_2$ - $C_8$ -Halogenalkenyl,  $C_3$ - $C_6$ -Cycloalkenyl,  $C_3$ - $C_6$ -Halogencycloalkenyl,  $C_2$ - $C_8$ -Alkynyl,  $C_2$ - $C_8$ -Halogenalkynyl oder Phenyl, Naphthyl, oder ein fünf- oder sechsgliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S,

15  $R^2$  Wasserstoff oder eine der bei  $R^1$  genannten Gruppen,

20  $R^1$  und  $R^2$  können auch zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, ein fünf- oder sechsgliedriges Heterocyclyl oder Heteroaryl bilden, welches über N gebunden ist und ein bis drei weitere Heteroatome aus der Gruppe O, N und S als Ringglied enthalten und/oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyl,  $C_2$ - $C_6$ -Halogenalkenyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkoxy,  $C_3$ - $C_6$ -Alkenyloxy,  $C_3$ - $C_6$ -Halogenalkenyloxy, (exo)- $C_1$ - $C_6$ -Alkylen und Oxy- $C_1$ - $C_3$ -alkylenoxy tragen kann;

25  $R^3$   $C_1$ - $C_8$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_8$ -Halogenalkyl,  $C_3$ - $C_8$ -Alkenyl,  $C_3$ - $C_8$ -Halogenalkenyl,  $C_3$ - $C_8$ -Alkynyl,  $C_3$ - $C_8$ -Halogenalkynyl, Phenyl, Phenyl- $C_1$ - $C_4$ -alkyl, Mono- oder Di-( $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy)- $C_1$ - $C_4$ -alkyl;

30  $R^1$ ,  $R^2$  und/oder  $R^3$  können eine bis vier gleiche oder verschiedene Gruppen  $R^a$  tragen:

35  $R^a$  Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylcarbonyl,  $C_3$ - $C_6$ -Cycloalkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxycarbonyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylthio,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylamino, Di- $C_1$ - $C_6$ -alkylamino,  $C_2$ - $C_8$ -Alkenyl,  $C_2$ - $C_8$ -Halogenalkenyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyloxy,  $C_2$ - $C_8$ -Alkynyl,  $C_2$ - $C_8$ -Halogenalkynyl,  $C_3$ - $C_6$ -Alkinyloxy,

## 37

Oxy-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alkylenoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkenyl, Phenyl, Naphthyl, fünf- oder sechsgliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S, wobei diese aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Gruppen ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein können;

L Wasserstoff, Fluor oder Chlor; und

X Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkoxy oder C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkenyloxy.

2. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, in der X Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkoxy oder C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkenyloxy bedeutet.

3. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2, in der X Cyano bedeutet.

4. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, in der X Methyl bedeutet.

5. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2, in der X Methoxy bedeutet.

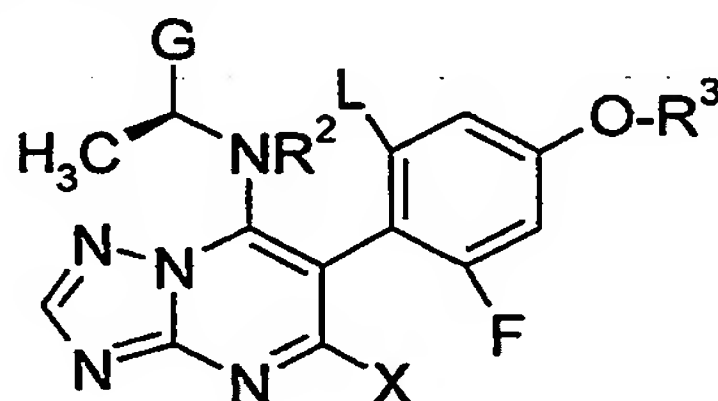
6. Verbindungen der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, in der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> folgende Bedeutung haben:

R<sup>1</sup> CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)-CF<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, Cyclopentyl, Cyclohexyl;

R<sup>2</sup> Wasserstoff oder Methyl; oder

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> bilden gemeinsam -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH(CF<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>- oder -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-.

7. Verbindungen der Formel I.1:



I.1

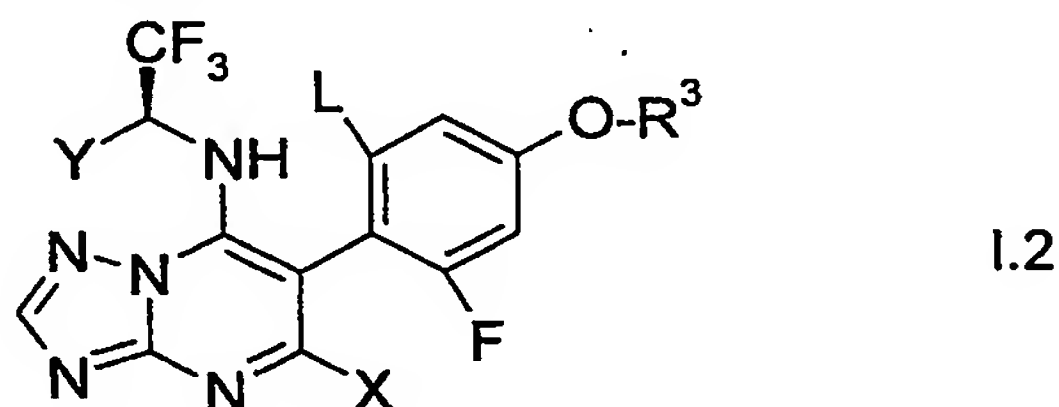
in der

## 38

- G C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxymethyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl;  
 R<sup>2</sup> Wasserstoff oder Methyl; und  
 X Cyano, Methyl, Methoxy oder Ethoxy bedeuten und  
 L und R<sup>3</sup> gemäß Anspruch 1 definiert sind.

5

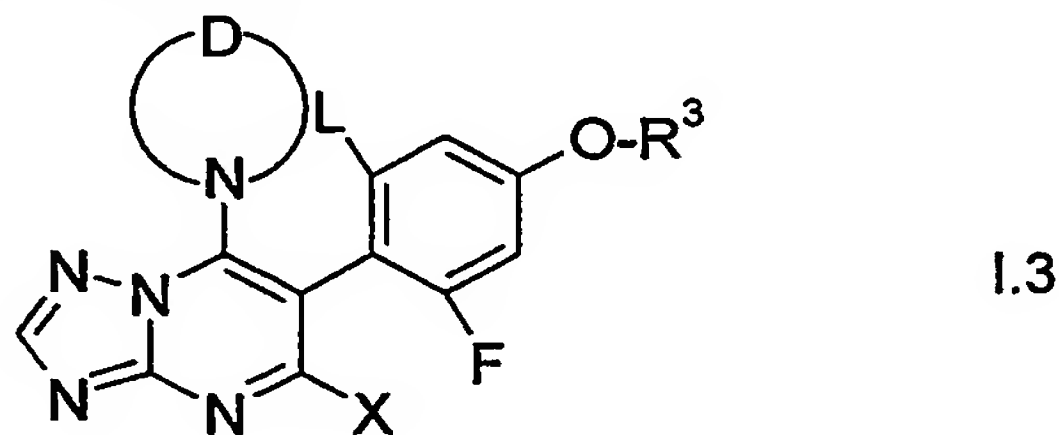
8. Verbindungen der Formel I.2.



in der Y für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl und X für Cyano, Methyl, Methoxy oder Ethoxy steht und L und R<sup>3</sup> gemäß Anspruch 1 definiert sind.

10

9. Verbindungen der Formel I.3,



in der

15

- D zusammen mit dem Stickstoffatom ein fünf- oder sechsgliedriges Heterocyclyl oder Heteroaryl bildet, welches über N gebunden ist und ein weiteres Heteroatom aus der Gruppe O, N und S als Ringglied enthalten und/oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy und C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl tragen kann;

20

- X Cyano, Methyl, Methoxy oder Ethoxy bedeuten und

L und R<sup>3</sup> gemäß Anspruch 1 definiert sind.

25

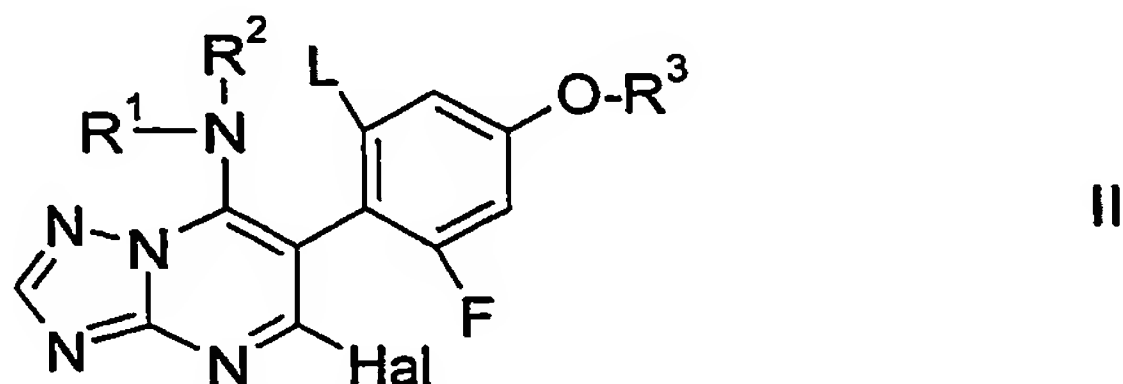
10. Verbindungen der Formel I.3 gemäß Anspruch 9, in denen L Wasserstoff und R<sup>3</sup> Methyl bedeuten.

11. Verbindungen der Formeln I, I.1, I.2 und I.3 gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, in denen L Fluor und R<sup>3</sup> Methyl bedeuten.

30

## 39

12. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 2, durch Umsetzung von 5-Halogen-6-(2-Halogen-4-alkoxyphenyl)-triazolopyrimidinen der Formel II



- 5 in der Hal für ein Halogenatom steht, mit Verbindungen der Formel III

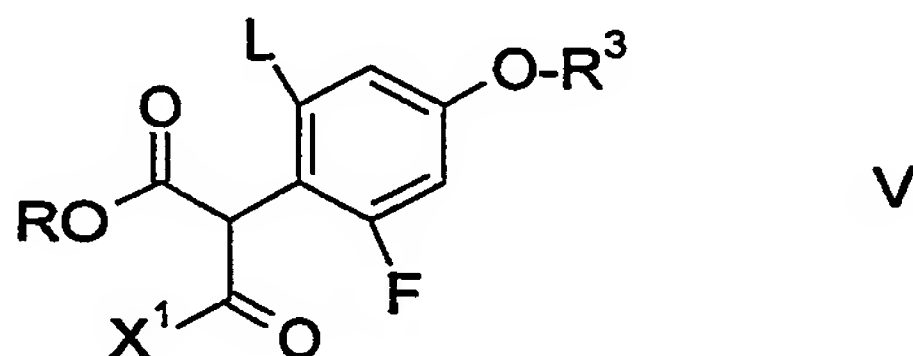


in der M für ein Ammonium-, Tetraalkylammonium- oder Alkali- oder Erdalkalimetall-Kation steht und X die Bedeutung gemäß Anspruch 2 hat.

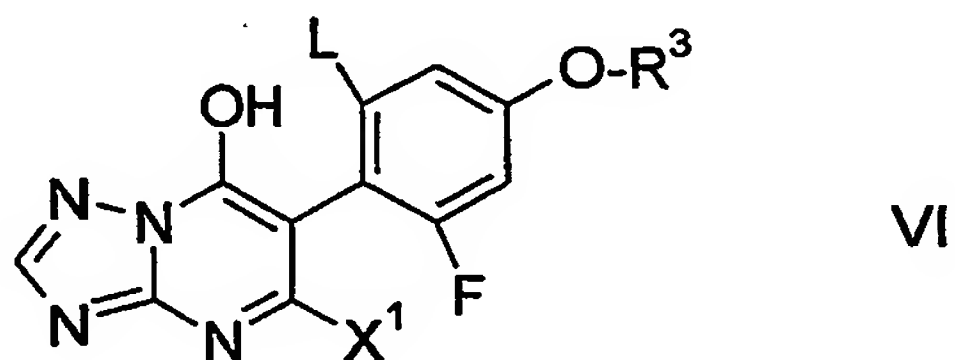
- 10 13. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, in der X C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeutet, durch Umsetzung von 2-Aminotriazol der Formel IV



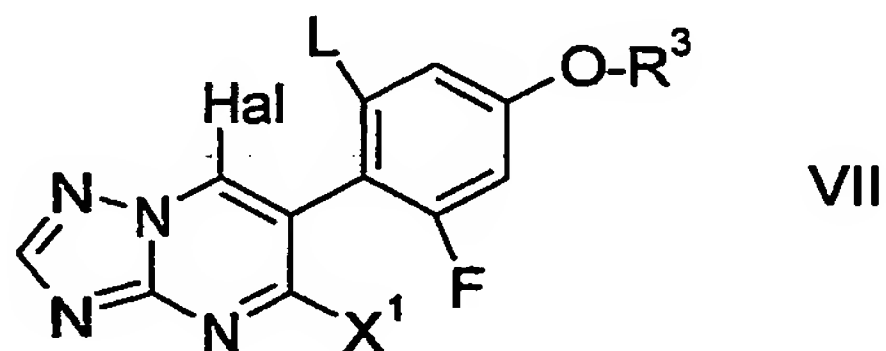
mit Ketoestern der Formel V,



- 15 in der R und X¹ unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeuten, zu 5-Alkyl-7-hydroxy-6-phenyltriazolopyrimidinen der Formel VI,



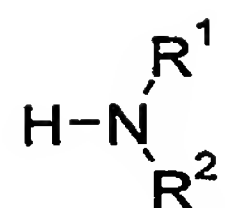
Halogenierung von VI mit Halogenierungsmitteln zu Halogenpyrimidinen der Formel VII,



in der Hal für ein Halogenatom steht, und Umsetzung von VII mit Aminen der Formel VIII,



40



VIII

in der  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  die Bedeutung wie in Formel I haben.

- 5 14. Mittel, enthaltend einen festen oder flüssigen Trägerstoff und eine Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2.
15. Saatgut, enthaltend eine Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2 in einer Menge von 1 bis 1000 g/100 kg.
- 10 16. Verfahren zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Materialien, Pflanzen, den Boden oder Saatgüter mit einer wirksamen Menge einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2 behandelt.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/014228

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C07D487/04 A01N43/90

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C07D A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 99/48893 A (AMERICAN CYANAMID COMPANY) 30 September 1999 (1999-09-30) cited in the application Zusammenfassung; Ansprüche; Beispiele, insbesondere Beispiele 3 und 44. -----	1-16
Y	US 5 981 534 A (PFRENGLE ET AL) 9 November 1999 (1999-11-09) Zusammenfassung; Ansprüche; Spalten 12-13, Beispiele 3-28. -----	1-16
Y	US 6 204 269 B1 (PFRENGLE WALDEMAR ET AL) 20 March 2001 (2001-03-20) Zusammenfassung; Ansprüche; Beispiele, insbesondere Beispiel 17. ----- -/-	1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 April 2005

Date of mailing of the international search report

14/04/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Weisbrod, T

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/014228

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 994 360 A (PFRENGLE ET AL) 30 November 1999 (1999-11-30) Zusammenfassung; Spalte 2, Zeilen 1-44; Ansprüche; Beispiele. -----	1-16
X	WO 02/38565 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; TORMO I BLASCO, JORDI; DITRICH, KLAUS; SAUTER) 16 May 2002 (2002-05-16) cited in the application Zusammenfassung; Ansprüche; Beispiele, z.B. Nummern I-16 bis I-18. -----	1-16
Y	WO 02/083677 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; TORMO I BLASCO, JORDI; SAUTER, HUBERT; MUELLE) 24 October 2002 (2002-10-24) cited in the application Zusammenfassung; Ansprüche; Beispiele. -----	1-16
Y	WO 03/008417 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; TORMO I BLASCO, JORDI; SAUTER, HUBERT; MUELLE) 30 January 2003 (2003-01-30) Zusammenfassung; Anspruch 1. -----	1-16

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2004/014228

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see supplemental sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

☐

No protest accompanied the payment of additional search fees.

The International Searching Authority has determined that this international application contains multiple (groups of) inventions, namely

1. Claims 1-2, 6-12, 14-16 (in part) and 3 (in full)

relating to compounds (I) to (I.3) where X is cyano as well as subjects relating to such compounds;

---

2. Claims 1, 6-11, 14-16 (in part) and 5 (in full)

relating to compounds (I) to (I.3) where X is C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl as well as subjects relating to such compounds;

---

3. Claims 1-2, 6-12, 14-16 (in part) as well as 4 and 13 (in full)

relating to compounds (I) to (I.3) where X is C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkoxy as well as subjects relating to such compounds;

---

4. Claims 1-2, 6, 11-12, 14-16 (in part)

relating to compounds (I) where X is C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alkenyloxy and C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> halogenalkenyloxy as well as subjects relating to such compounds;

---

5. Claims 1-2, 6, 11-12, 14-16 (in part)

relating to compounds (I) where X is C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> halogenalkoxy as well as subjects relating to such compounds.

---

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/014228

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
W0 9948893	A	30-09-1999	US 5981534 A	09-11-1999
			AT 239727 T	15-05-2003
			AT 228133 T	15-12-2002
			AU 752669 B2	26-09-2002
			AU 3098599 A	18-10-1999
			AU 735730 B2	12-07-2001
			AU 6867198 A	11-11-1998
			BG 64197 B1	30-04-2004
			BG 103805 A	30-06-2000
			BR 9808531 A	23-05-2000
			BR 9909009 A	28-11-2000
			CA 2287470 A1	22-10-1998
			CA 2324154 A1	30-09-1999
			CN 1302299 A ,C	04-07-2001
			CN 1528762 A	15-09-2004
			CZ 20003472 A3	16-01-2002
			CZ 292092 B6	16-07-2003
			DE 69814375 D1	12-06-2003
			DE 69814375 T2	24-12-2003
			DE 69903988 D1	02-01-2003
			DE 69903988 T2	27-03-2003
			DK 975635 T3	02-06-2003
			DK 945453 T3	16-12-2002
			EA 2906 B1	31-10-2002
			EA 3281 B1	24-04-2003
			EE 9900486 A	15-06-2000
			EP 0975635 A1	02-02-2000
			EP 0945453 A1	29-09-1999
			EP 1066291 A1	10-01-2001
			ES 2188094 T3	16-06-2003
			HU 0001993 A2	28-10-2000
			HU 0101751 A2	28-10-2001
			IL 132238 A	29-05-2003
			JP 11322750 A	24-11-1999
			JP 2001520650 T	30-10-2001
			JP 2003522100 T	22-07-2003
			NO 994973 A	13-10-1999
			NZ 500143 A	29-06-2001
			PL 343176 A1	30-07-2001
			PT 945453 T	31-03-2003
			SI 975635 T1	31-10-2003
			SK 141499 A3	11-09-2001
			WO 9948893 A1	30-09-1999
			US 6284762 B1	04-09-2001
			ZA 200005867 A	22-10-2001
			NZ 506912 A	28-03-2003
US 5981534	A	09-11-1999	AU 752669 B2	26-09-2002
			AU 3098599 A	18-10-1999
			BR 9909009 A	28-11-2000
			CA 2324154 A1	30-09-1999
			CN 1302299 A ,C	04-07-2001
			CN 1528762 A	15-09-2004
			CZ 20003472 A3	16-01-2002
			CZ 292092 B6	16-07-2003
			EA 3281 B1	24-04-2003
			EP 1066291 A1	10-01-2001
			HU 0101751 A2	28-10-2001



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/014228

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5981534	A	JP 2003522100 T NZ 506912 A PL 343176 A1 WO 9948893 A1	22-07-2003 28-03-2003 30-07-2001 30-09-1999
US 6204269	B1	20-03-2001	
		US 5986135 A AT 274516 T BR 9904354 A CN 1250052 A DE 69919647 D1 EP 1468984 A1 EP 0989130 A1 JP 2000119275 A KR 2000023437 A SI 989130 T1 ZA 9905673 A	16-11-1999 15-09-2004 12-09-2000 12-04-2000 30-09-2004 20-10-2004 29-03-2000 25-04-2000 25-04-2000 31-12-2004 30-03-2000
US 5994360	A	30-11-1999	NONE
WO 0238565	A	16-05-2002	
		AU 2183102 A WO 0238565 A2 EP 1368351 A2 JP 2004513170 T US 2004110771 A1	21-05-2002 16-05-2002 10-12-2003 30-04-2004 10-06-2004
WO 02083677	A	24-10-2002	
		AT 274518 T DE 60201089 D1 DE 60201089 T2 WO 02083677 A1 EP 1381610 A1 JP 2004526767 T US 2004110751 A1	15-09-2004 30-09-2004 30-12-2004 24-10-2002 21-01-2004 02-09-2004 10-06-2004
WO 03008417	A	30-01-2003	
		BR 0211180 A CA 2453639 A1 CN 1533393 A WO 03008417 A1 EP 1412359 A1 HU 0401746 A2 JP 2005504744 T MX PA04000371 A US 2004162286 A1	10-08-2004 30-01-2003 29-09-2004 30-01-2003 28-04-2004 28-12-2004 17-02-2005 04-05-2004 19-08-2004

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/014228

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C07D487/04 A01N43/90

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07D A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
Y	WO 99/48893 A (AMERICAN CYANAMID COMPANY) 30. September 1999 (1999-09-30) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Ansprüche; Beispiele, insbesondere Beispiele 3 und 44. -----	1-16
Y	US 5 981 534 A (PFRENGLE ET AL) 9. November 1999 (1999-11-09) Zusammenfassung; Ansprüche; Spalten 12-13, Beispiele 3-28. -----	1-16
Y	US 6 204 269 B1 (PFRENGLE WALDEMAR ET AL) 20. März 2001 (2001-03-20) Zusammenfassung; Ansprüche; Beispiele, insbesondere Beispiel 17. -----	1-16
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

5. April 2005

Absenddatum des Internationalen Recherchenberichts

14/04/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Weisbrod, T

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 5 994 360 A (PFRENGLE ET AL) 30. November 1999 (1999-11-30) Zusammenfassung; Spalte 2, Zeilen 1-44; Ansprüche; Beispiele. -----	1-16
X	WO 02/38565 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; TORMO I BLASCO, JORDI; DITRICH, KLAUS; SAUTER) 16. Mai 2002 (2002-05-16) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Ansprüche; Beispiele, z.B. Nummern I-16 bis I-18. -----	1-16
Y	WO 02/083677 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; TORMO I BLASCO, JORDI; SAUTER, HUBERT; MUELLE) 24. Oktober 2002 (2002-10-24) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Ansprüche; Beispiele. -----	1-16
Y	WO 03/008417 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; TORMO I BLASCO, JORDI; SAUTER, HUBERT; MUELLE) 30. Januar 2003 (2003-01-30) Zusammenfassung; Anspruch 1. -----	1-16

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/014228

### Feld II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.  
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
  
2. ☐ Ansprüche Nr.  
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
  
3. ☐ Ansprüche Nr.  
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

### Feld III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
  
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
  
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
  
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

## WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-2, 6-12, 14-16 (teilweise) und 3 (ganz)

sich beziehend auf Verbindungen (I) bis (I.3) mit X gleich Cyano, sowie Gegenstände, die sich auf solche Verbindungen beziehen;

---

2. Ansprüche: 1, 6-11, 14-16 (teilweise) und 5 (ganz)

sich beziehend auf Verbindungen (I) bis (I.3) mit X gleich C1-C4-Alkyl, sowie Gegenstände, die sich auf solche Verbindungen beziehen;

---

3. Ansprüche: 1-2, 6-12, 14-16 (teilweise) sowie 4 und 13 (ganz)

sich beziehend auf Verbindungen (I) bis (I.3) mit X gleich C1-C4-Alkoxy, sowie Gegenstände, die sich auf solche Verbindungen beziehen;

---

4. Ansprüche: 1-2, 6, 11-12, 14-16 (teilweise)

sich beziehend auf Verbindungen (I) mit X gleich C3-C4-Alkenyloxy und C3-C4-Halogenalkenyloxy, sowie Gegenstände, die sich auf solche Verbindungen beziehen;

---

5. Ansprüche: 1-2, 6, 11-12, 14-16 (teilweise)

sich beziehend auf Verbindungen (I) mit X gleich C1-C2-Halogenalkoxy, sowie Gegenstände, die sich auf solche Verbindungen beziehen.

---

# INTERNATIONAL RESEARCH REPORT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/014228

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9948893 A	30-09-1999	US 5981534 A	09-11-1999
		AT 239727 T	15-05-2003
		AT 228133 T	15-12-2002
		AU 752669 B2	26-09-2002
		AU 3098599 A	18-10-1999
		AU 735730 B2	12-07-2001
		AU 6867198 A	11-11-1998
		BG 64197 B1	30-04-2004
		BG 103805 A	30-06-2000
		BR 9808531 A	23-05-2000
		BR 9909009 A	28-11-2000
		CA 2287470 A1	22-10-1998
		CA 2324154 A1	30-09-1999
		CN 1302299 A ,C	04-07-2001
		CN 1528762 A	15-09-2004
		CZ 20003472 A3	16-01-2002
		CZ 292092 B6	16-07-2003
		DE 69814375 D1	12-06-2003
		DE 69814375 T2	24-12-2003
		DE 69903988 D1	02-01-2003
		DE 69903988 T2	27-03-2003
		DK 975635 T3	02-06-2003
		DK 945453 T3	16-12-2002
		EA 2906 B1	31-10-2002
		EA 3281 B1	24-04-2003
		EE 9900486 A	15-06-2000
		EP 0975635 A1	02-02-2000
		EP 0945453 A1	29-09-1999
		EP 1066291 A1	10-01-2001
		ES 2188094 T3	16-06-2003
		HU 0001993 A2	28-10-2000
		HU 0101751 A2	28-10-2001
		IL 132238 A	29-05-2003
		JP 11322750 A	24-11-1999
		JP 2001520650 T	30-10-2001
		JP 2003522100 T	22-07-2003
		NO 994973 A	13-10-1999
		NZ 500143 A	29-06-2001
		PL 343176 A1	30-07-2001
		PT 945453 T	31-03-2003
		SI 975635 T1	31-10-2003
		SK 141499 A3	11-09-2001
		WO 9948893 A1	30-09-1999
		US 6284762 B1	04-09-2001
		ZA 200005867 A	22-10-2001
		NZ 506912 A	28-03-2003
US 5981534 A	09-11-1999	AU 752669 B2	26-09-2002
		AU 3098599 A	18-10-1999
		BR 9909009 A	28-11-2000
		CA 2324154 A1	30-09-1999
		CN 1302299 A ,C	04-07-2001
		CN 1528762 A	15-09-2004
		CZ 20003472 A3	16-01-2002
		CZ 292092 B6	16-07-2003
		EA 3281 B1	24-04-2003
		EP 1066291 A1	10-01-2001
		HU 0101751 A2	28-10-2001



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/014228

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5981534	A	JP 2003522100 T	22-07-2003
		NZ 506912 A	28-03-2003
		PL 343176 A1	30-07-2001
		WO 9948893 A1	30-09-1999
US 6204269	B1 20-03-2001	US 5986135 A	16-11-1999
		AT 274516 T	15-09-2004
		BR 9904354 A	12-09-2000
		CN 1250052 A	12-04-2000
		DE 69919647 D1	30-09-2004
		EP 1468984 A1	20-10-2004
		EP 0989130 A1	29-03-2000
		JP 2000119275 A	25-04-2000
		KR 2000023437 A	25-04-2000
		SI 989130 T1	31-12-2004
		ZA 9905673 A	30-03-2000
US 5994360	A 30-11-1999	KEINE	
WO 0238565	A 16-05-2002	AU 2183102 A	21-05-2002
		WO 0238565 A2	16-05-2002
		EP 1368351 A2	10-12-2003
		JP 2004513170 T	30-04-2004
		US 2004110771 A1	10-06-2004
WO 02083677	A 24-10-2002	AT 274518 T	15-09-2004
		DE 60201089 D1	30-09-2004
		DE 60201089 T2	30-12-2004
		WO 02083677 A1	24-10-2002
		EP 1381610 A1	21-01-2004
		JP 2004526767 T	02-09-2004
		US 2004110751 A1	10-06-2004
WO 03008417	A 30-01-2003	BR 0211180 A	10-08-2004
		CA 2453639 A1	30-01-2003
		CN 1533393 A	29-09-2004
		WO 03008417 A1	30-01-2003
		EP 1412359 A1	28-04-2004
		HU 0401746 A2	28-12-2004
		JP 2005504744 T	17-02-2005
		MX PA04000371 A	04-05-2004
		US 2004162286 A1	19-08-2004